



**Abel Eduardo Silva
Fenta**

**Modelização e Estudo Experimental de Óxidos
Multiferróicos**



**Abel Eduardo Silva
Fenta**

**Modelização e Estudo Experimental de Óxidos
Multiferróicos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT
no âmbito do projeto
CERN/FP/116329/2010

Dedico este trabalho à minha Família

o júri

presidente

Prof. Doutor Manuel Almeida Valente

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Um especial agradecimento ao Professor Vítor Amaral por me conceder a oportunidade de poder realizar o presente trabalho. A preciosa ajuda e orientação ao longo dos últimos anos, motivação e conhecimento transmitido foram fundamentais não apenas para o desenvolvimento deste trabalho mas para a minha formação.

Um agradecimento ao Doutor João Nuno Gonçalves pela ajuda incansável e decisiva no desenvolvimento do presente trabalho, nomeadamente na aprendizagem da teoria DFT e utilização do software *Wien2k*.

Gostaria de agradecer ao Doutor Fábio Figueiras pelo auxílio preponderante durante todo este período, bem como a disponibilidade sempre demonstrada nas várias etapas do trabalho.

Ao Doutor João Amaral que esteve sempre disponível para colaborar.

Ao Doutor João Guilherme, ao Doutor João Pedro Araújo, à Doutora Cláudia Lopes, à Doutora Armandina Lopes, ao Doutor André Pereira, ao Narciso Soares, ao Gonçalo Oliveira, à Tânia, ao Marcelo Barbosa, ao Miguel Custódio e todas as pessoas com quem tive a oportunidade de trabalhar no ISOLDE/CERN. Todo o grupo de trabalho foi fundamental para a minha adaptação e aprendizagem nos períodos correspondentes aos *runs do Cd e Hg* em que participei.

Ao Doutor Armando Lourenço e ao Doutor Pedro Tavares pela colaboração e ajuda na preparação das amostras em estudo.

Aos amigos presentes na minha vida académica, Nuno Guerreiro, Lara Sousa, Diogo Silva, Rui Domingues, Hélio Cheong, Jorge Duarte, Tim-Koch, Gil Fernandes, Fábio Santos, Miguel, Cláudio Sá, Hugo Lopes e Licínio Ferreira.

Um agradecimento muito especial à Diana pela paciência, apoio constante, encorajamento e pela grande companheira que tem sido ao longo dos anos.

A toda a minha família pelo apoio incondicional e para quem os agradecimentos serão sempre poucos. Pretendo retribuir dedicando-lhes este trabalho.

À Universidade de Aveiro, particularmente ao Departamento de Física, bem como ao Laboratório Associado CICECO, por facilitar a utilização dos seus equipamentos.

A todos, o meu muito obrigado!

palavras-chave

Multiferróico, ferroeletricidade, propriedades hiperfinas, gradiente de campo elétrico, campo magnético hiperfino, cálculo *ab initio*, correlações angulares perturbadas.

resumo

O presente trabalho teve como objectivo principal o estudo teórico e experimental de óxidos multiferróicos. Em particular, a abordagem aqui apresentada recaiu fundamentalmente sobre o material ferroelétrico titanato de bário, $BaTiO_3$.

O cálculo *ab initio* dos parâmetros hiperfinos, recorrendo ao software *Wien2k*, representa a essência do estudo teórico. O *Wien2k*, que funciona baseado no método autoconsistente *LAPW* para resolver as equações de Kohn-Sham, permitiu determinar o gradiente de campo elétrico e a energia total do sistema $BaTiO_3$, nas diferentes fases estruturais e estudar o seu comportamento em função da variação dos parâmetros de rede. A modelização de sistemas estratificados do tipo $(XTiO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$ e $(BaZO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$, com $X = Cd$ e Hg e $Z = Fe$, para $n = 2$ até $n = 6$, construídos a partir dos parâmetros de rede experimentais do $BaTiO_3$ na fase tetragonal, foi também realizada. Esta simulação pode ser relacionada com a situação física do crescimento epitaxial de uma camada de $XTiO_3$ sobre n camadas do material $BaTiO_3$. Estudou-se ainda o efeito da diluição em volume do ião Cd na estrutura do titanato de bário, substituindo o Cd num sítio do Ba , e a diluição do ião Fe substituído num sítio do Ti , por forma a poder comparar com estudos experimentais de propriedades hiperfinas, em que a sonda se encontra diluída com baixa concentração.

A espectroscopia de correlação angular perturbada, PAC, foi a técnica experimental utilizada no estudo dos materiais. Para além da exposição dos fundamentos teóricos da técnica PAC, é descrito o processo de produção e implantação de isótopos radioativos no laboratório ISOLDE do CERN. É apresentada uma explicação do princípio de funcionamento do sistema de medida (6 detectores) e do procedimento de análise e tratamento de dados. Esta técnica foi aplicada no estudo do $BaTiO_3$, em *bulk*, medido a diferentes temperaturas, (10K a 420K, cobrindo as quatro estruturas cristalinas) e num filme depositado sobre um substrato de $SrTiO_3$, à temperatura ambiente. O isótopo, usado como sonda local foi o ^{111m}Cd . Os resultados permitiram determinar o gradiente de campo elétrico para as diferentes amostras e condições. Os valores obtidos são discutidos em relação à modelação teórica e concordam em ordem de grandeza. Verifica-se que as condições de recozimento (700°C, 20 minutos) não removeram todos os defeitos de implantação.

keywords

Multiferroics, ferroelectricity, hyperfine properties, electric field gradient, magnetic hyperfine field, *ab initio* calculation, perturbed angular correlation.

abstract

The main goal of this work was the theoretical and experimental study of multiferroic oxides. This particular approach focused mainly on the ferroelectric material barium titanate.

The essence of this theoretical study is the *ab initio* calculation of hyperfine parameters using the Wien2k software. This software, which uses the selfconsistent *Linear Augmented Plane Wave* method to solve the Kohn-Sham equations, allowed to determine the electric field gradient and the $BaTiO_3$ system's total energy in its different structural phases, and study its behaviour in function of the different lattice parameters. The modeling of stratified systems of the $(XTiO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$ and $(BaZO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$, with $X = Cd$ and Hg and $Z = Fe$, from $n = 2$ to $n = 6$ type, built from the experimental lattice parameters in the tetragonal phase was also made. This simulation can be related to the physical situation of the epitaxial growth of $XTiO_3$ a layer over n $BaTiO_3$ layers. It was also studied the effect of the Cd ion volume dilution in the barium titanate structure replacing the Cd in a Ba site and the dilution of the Fe ion in a Ti site, in order to compare with hyperfine properties experimental studies in which the probe is diluted in a low concentration.

The *perturbed angular correlation* spectroscopy, *PAC*, is the experimental technique analyzed in this dissertation. Besides the exposition of the theoretical of the *PAC* technique, a brief description of the radioactive isotope production process and its implantation in the studied samples was conducted. The measuring system's operating principle and the data analysis procedure are also explained. This nuclear spectroscopy technique was applied in the study of the bulk $BaTiO_3$ measured at different temperatures (*10K to 420K, covering for structural phases*) and in a film deposited on a $SrTiO_3$ substrate analyzed at the room temperature. The experiment was conducted at the ISOLDE lab in CERN, and consisted on the implantation of the Cd radioactive isotope in the $BaTiO_3$ where it performed as an atomic level local probe. It was possible to determine the electric field gradient of the material using a six detectors measuring system. The results are discusses and compared with the theoretical modelization and agree in order of magnitude. The annealing of defects was not optimized.

Lista de Acrónimos

ADC	Conversor Analógico-Digital	Analogic-to-Digital Converter
AF	Antiferromagnético	<i>Antiferromagnetic</i>
AFE	Antiferroelétrico	<i>Antiferroelectric</i>
APW	--	<i>Augmented Plane Waves</i>
BTO	Titanato de Bário	<i>Barium Titanate</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade	<i>Density Functional Theory</i>
DM	Diamagnético	<i>Diamagnetic</i>
EE	Efeito Electroestrutivo	<i>Electrostrictive Effect</i>
EFG	Gradiente de Campo Elétrico	<i>Electric Field Gradient</i>
FE	Ferroelétrico	<i>Ferroelectric</i>
FM	Ferromagnético	<i>Ferromagnetic</i>
fM	Ferrimagnético	<i>Ferrimagnetic</i>
GGA	<i>Aproximação de Gradiente Generalizado</i>	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
HFF	Campo Magnético Hiperfino	<i>Magnetic Hyperfine Field</i>
LAPW	--	<i>Linear Augmented Plane Waves</i>
LDA	--	<i>Local Density Approximation</i>
LO	Orbitais Locais	<i>Local Orbitals</i>
LSDA	<i>Aproximação de Densidade Local de Spin</i>	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MC	Magnetocapacitância	<i>Magnetocapacitance</i>
ME	Efeito Magnetoelétrico	<i>Magnetoelectric Effect</i>
PAC	Correlação Angular Perturbada	<i>Perturbed Angular Correlation</i>
PM	Paramagnético	<i>Paramagnetic</i>
PE	Paraelétrica	<i>Paraelectric</i>
PW	Ondas Planas	<i>Plane Waves</i>
PZ	Efeito Piezoelétrico	<i>Piezoelectric Effect</i>
TAC	Conversor Tempo-Amplitude	Time-to-Amplitude Converter
TD-PAC	PAC Dependente do Tempo	<i>Time Differential PAC</i>
RT	Temperatura Ambiente	<i>Room temperature</i>
RMT	--	<i>Muffin-Tin Radius</i>

Índice

Lista de Acrónimos	I
Introdução	- 1 -
Materiais Multiferróicos	- 2 -
2.1 Materiais Multiferróicos.....	- 2 -
2.2 Ordem Magnética	- 4 -
2.3 Ferroeletricidade	- 5 -
2.4 Piezoeletricidade	- 6 -
Titanato de Bário, $BaTiO_3$	- 7 -
3.1 Estrutura perovskite do BTO	- 7 -
3.2 Transições estruturais do BTO em função da temperatura	- 8 -
3.3 Ferroeletricidade no BTO	- 8 -
3.4 Ordenamento magnético em nanocristais BTO?	- 9 -
3.5 Comentário relativo ao ordenamento magnético em nanocristais de BTO	- 10 -
Cálculo ab Initio	- 12 -
4.1 Teoria do Funcional de Densidade	- 12 -
4.2 Formulação do Problema	- 13 -
4.3 Modelo de Thomas-Fermi	- 14 -
4.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn	- 14 -
4.5 Método de Kohn-Sham	- 14 -
4.6 Funcional Correlação de Troca	- 16 -
4.7 Funções de Base	- 16 -
4.8 Cálculo do Gradiente de Campo Elétrico	- 19 -
4.9 Simulação Recorrendo ao Software Wien2k.....	- 19 -
4.10 Conclusões.....	- 34 -
Técnica de Espectroscopia Nuclear PAC	- 35 -
5.1 Momento Dipolar Magnético.....	- 35 -
5.2 Momento Quadrupolar Elétrico.....	- 36 -
5.3 Decaimento γ do Núcleo.....	- 38 -
5.4 Técnica de Correlação Angular Perturbada.....	- 38 -
5.4.1 Correlação angular	- 38 -
5.4.2 Correlação angular perturbada	- 39 -
5.5. Detalhes Experimentais da Técnica PAC	- 40 -

5.5.1 Produção de isótopos radioativos.....	- 40 -
5.5.2 Implantação na amostra	- 41 -
5.5.3 Sistema de medida PAC.....	- 42 -
5.5.4 Análise de dados PAC.....	- 43 -
Aplicação da técnica PAC no estudo do BTO	- 45 -
6.1. Preparação das amostras de BTO	- 45 -
6.2. Apresentação de resultados e respectiva análise.....	- 46 -
Conclusão	- 49 -
Bibliografia	- 50 -

Capítulo 1

Introdução

A ciência e engenharia de materiais desempenham um papel de destaque no avanço tecnológico que ocorre nas várias áreas da ciência e que rapidamente se propaga ao quotidiano das pessoas, contribuindo decisivamente para a evolução da sociedade moderna. Desde as memórias de armazenamento de informação, aos sensores de alta qualidade e eficiência, de dimensão cada vez mais reduzida e mais leves, que associados a dispositivos electrónicos permitem aplicações diversas, é reconhecido o importante contributo deste campo de investigação que se ocupa do estudo e caracterização de materiais [1]. A necessidade de compreender certos fenómenos à escala micrométrica e nanométrica é muitas vezes motivada pela necessidade de criação e melhoramento de dispositivos com vista a uma futura aplicação tecnológica. Contudo o desenvolvimento de novos modelos físicos capazes de oferecer uma descrição mais completa, computacionalmente mais eficiente, pode constituir *per se* um objectivo fundamentado.

O objectivo fundamental do presente trabalho incidiu no estudo teórico e experimental de óxidos multiferróicos. O facto de os multiferróicos apresentarem um enorme potencial tecnológico, aliado ao interesse particular da compreensão das suas propriedades físicas e modelização de novos sistemas, constituiu a principal motivação que conduziu à elaboração do trabalho. O cálculo *ab initio*, assente na teoria do funcional de densidade, que permitiu o estudo das propriedades hiperfinas de materiais multiferróicos, enquadra-se na abordagem teórica realizada. A determinação do gradiente de campo eléctrico e campo magnético hiperfino do titanato de bário nas suas diferentes fases estruturais e a modelização de novos sistemas representam os principais resultados obtidos. O software utilizado foi o programa *Wien2k*. Ao nível experimental, o estudo recaiu sobre a espectroscopia de correlação angular perturbada, PAC. Para além da abordagem com algum detalhe à referida técnica e aos seus princípios de funcionamento, foi possível o estudo de alguns sistemas multiferróicos, dos quais são apresentados os resultados experimentais do titanato de bário, para diferentes condições de temperatura. O trabalho experimental decorreu no laboratório ISOLDE do CERN.

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos. O atual capítulo, *capítulo um*, funciona como um capítulo introdutório, onde é efectuado o enquadramento do trabalho e a apresentação dos principais objectivos. No *capítulo dois* é realizada uma exposição sobre os materiais multiferróicos e uma breve abordagem às várias ordens ferróicas. O *capítulo três* constitui uma apresentação do principal material em estudo no presente trabalho, o titanato de bário, $BaTiO_3$. Para além das propriedades estruturais, electrónicas do material referido é feita uma análise crítica sobre a possibilidade da existência de ordenamento magnético em nanocristais de titanato de bário. A exposição da teoria dos funcionais de densidade, nomeadamente os *teoremas de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham*, que constitui a base do cálculo *ab initio* encontra-se no *quarto capítulo*. Neste capítulo é também apresentada a análise dos principais resultados obtidos na simulação. A teoria fundamental da técnica de espectroscopia nuclear PAC assim como os detalhes experimentais e o processo de tratamento de dados encontram-se no *quinto capítulo*. No capítulo seis são apresentados os resultados experimentais e a respectiva análise da aplicação da técnica PAC na caracterização do ambiente local do titanato de bário para diferentes temperaturas, sob a forma de filme e em *bulk*. Finalmente, o *sétimo capítulo* constitui a conclusão final do trabalho realizado, sendo estabelecida a relação entre os principais resultados obtidos e os modelos teóricos e técnicas experimentais utilizados. A projecção de novos trabalhos, que num futuro próximo possam ser concretizados, é também apresentada no capítulo sete.

Capítulo 2

Materiais Multiferróicos

2.1 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

O estudo de materiais multifuncionais representa, atualmente, um dos temas de maior interesse da física do estado sólido, demonstrado pelo aumento notável de publicações, nos últimos anos, relacionadas com estes materiais. A importância atribuída aos materiais multifuncionais é justificada, em grande medida, pelo facto de apresentarem um elevado potencial tecnológico, podendo, num futuro não muito longínquo, ser a chave de uma revolução tecnológica que culminará com o desenvolvimento de novos dispositivos, como sensores, transdutores, dispositivos de armazenamento e processamento de informação, baseados em duas ou mais propriedades correlacionadas, encerradas num único material [2-5].

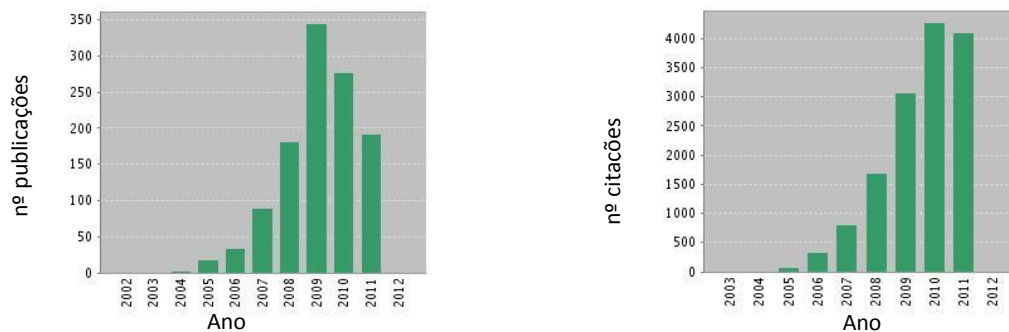


Fig. 2.1 - Crescimento exponencial do número anual de publicações e citações sobre materiais multiferróicos, desde o ano 2002. Na última década é notório o crescimento registado. Gráfico atualizado em *Web of Science*®.

Os multiferróicos são materiais multifuncionais *por excelência*, caracterizados por apresentarem, em simultâneo na mesma fase, pelo menos dois dos seguintes ordenamentos ferróricos: ferroelétrico, ferromagnético e ferroelástico [2-3], [5]. O acoplamento entre as propriedades elétricas, magnéticas e elásticas nos multiferróicos traduz-se na manifestação dos seguintes efeitos [2], [6-7]:

- Efeito magnetoelettrico (ME), caracterizado pela capacidade de influenciar a polarização elétrica por aplicação de um campo magnético ou de variar a magnetização por aplicação de um campo elétrico;
- Efeito magnetoestritivo (MEs), associado à deformação promovida no material quando aplicado um campo magnético, sendo que a deformação varia com o quadrado do campo aplicado;
- Efeito electroestritivo (EE), equivalente ao efeito anteriormente descrito mas neste a deformação varia com o quadrado do campo elétrico aplicado;
- Efeito piezoelétrico (PZ), que pode ser descrito como uma variação linear da deformação do material com o campo elétrico aplicado ou numa variação linear da polarização com a tensão aplicada;
- Efeito piezomagnético (PM), que consiste na variação linear da deformação promovida por aplicação de um campo magnético, ou a variação linear da magnetização resultante da aplicação de uma tensão.

Contudo, a exibição de qualquer um destes efeitos por parte de um material não garante que se trate de um multiferróico [5], [7-8].

Embora os materiais ferroelétricos-ferroelásticos sejam bastante explorados, estando na origem de numerosas aplicações, vulgarmente o uso do termo multiferróicos pretende designar os multiferróicos magnetoelettricos, isto é, os ferroelétricos-magnéticos, não necessariamente ferromagnéticos.

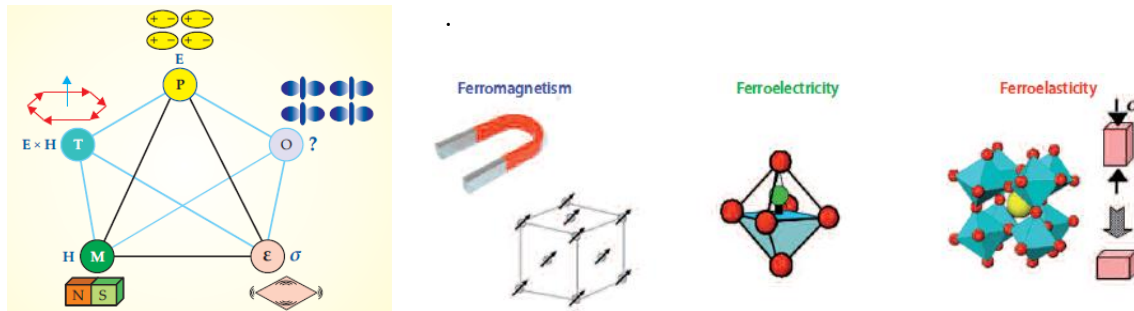


Fig. 2.2 - Interações multiferróicas: *ferromagnetismo* (M), *ferroeletricidade* (P), e *ferroelasticidade* (ϵ). Por aplicação de um campo elétrico (E), magnético (M) ou de uma tensão (σ), respectivamente, os ordenamentos ferróicos podem ser alterados. Na situação de acoplamento entre duas ou mais ordens ferróicas, é possível ajustar um ordenamento por aplicação do campo conjugado. "T" representa um outro tipo de ordenamento ferróico, *ferrotoróidico*, que pode ser ajustado por aplicação de um campo elétrico ou magnético. "O" refere-se a outras possíveis formas de ordenamento ferróico [5], [3].

De facto, dos vários multiferróicos, os materiais que exibem o efeito magnetoeletrónico são, provavelmente, os que atualmente despertam maior interesse. A perspectiva de um campo elétrico poder controlar a magnetização e um campo magnético atuar na polarização constitui um enorme desafio quer do ponto de vista da física fundamental, procurando explicar os efeitos de correlação, mas também em termos de possíveis aplicações tecnológicas. Assim, um multiferróico magnetoeletrónico não apresenta apenas a curva de histerese usual, da polarização elétrica em função do campo elétrico ou da magnetização em função do campo magnético mas apresentará curvas de histerese que evidenciam a variação da polarização elétrica com o campo magnético e da magnetização em função do campo elétrico aplicado, como mostra a *figura* 2.3 [6-7], [9], [11].

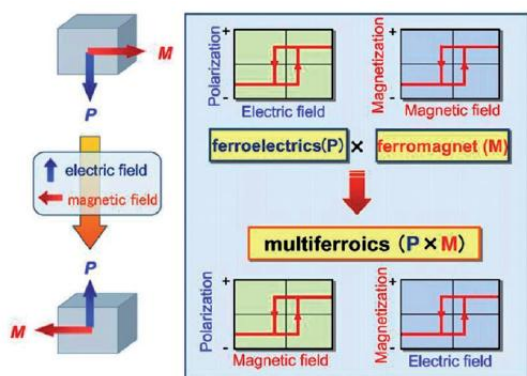


Fig. 2.3 - Acoplamento ME. Um multiferróico que exibe acoplamento ME apresenta curvas de histerese *polarização-campo magnético* e *magnetização-campo elétrico* [7].

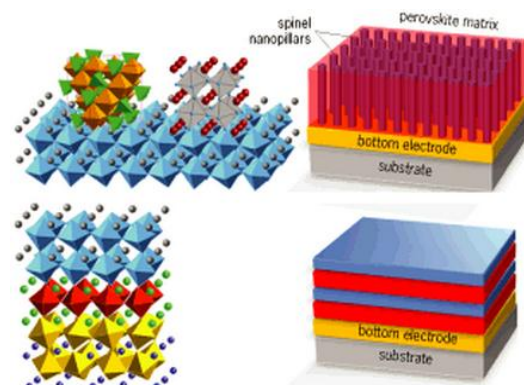


Fig. 2.4 - Modelo atómico (esquerda) e macroscópico (direita) de heteroestruturas multiferróicas [10].

Os materiais multiferróicos podem ser monofásicos ou de origem compósita. Os multiferróicos monofásicos exibem intrinsecamente o efeito ME, no entanto, é inerente a dificuldade de coexistência, numa mesma fase, de polarização elétrica e um qualquer ordenamento magnético, uma vez que, as condições moleculares estruturais e electrónicas adequadas para evidenciar uma determinada ordem ferróica suprimem normalmente os mecanismos que originam o efeito ferróico complementar. A situação das orbitais d parcialmente preenchidas, como nos óxidos baseados em metais de transição, favorável ao magnetismo, inibe a hibridização das orbitais p em torno dos aniões de oxigénio e assim o deslocamento do catião, fundamental para a existência de ferroeletricidade [3-4], [6-7]. Contudo, os materiais BiMnO_3 e BiFeO_3 , que possuem os iões magnéticos, Mn^{3+} e Fe^{3+} , evidenciam a fase ferroelétrica [9], [11-13].

A produção de materiais compósitos permite contornar a dificuldade que surge em se conseguir monofásicos magnetoeletrónicos, combinando estruturas ferroelétricas e ferromagnéticas, que não são

magnetoelétricas por si só [7]. Assim o efeito resultará da combinação dos efeitos magnetoestrutivo (efeito magnético/efeito mecânico) na fase magnética e do efeito piezoelétrico (efeito mecânico/efeito elétrico), ou seja, o acoplamento é mediado pela tensão. Desta forma, diz-se que o efeito ME se manifesta de forma extrínseca [11-12]. Os multiferróicos compósitos poderão, para além de fornecer informação sobre novas formas de acoplamento ME, contribuir para o desenvolvimento de sistemas com magnitudes de acoplamento elevadas e acima da temperatura ambiente, sendo apontados como base de partida para o desenvolvimento de aplicações futuras no campo da spintrónica [3] [12-13].

Dos diferentes materiais multiferróicos merecem especial referência os compostos com estrutura do tipo perovskite, caracterizados pela fórmula química ABO_3 , como o material $BiFeO_3$, ferroelétrico e antiferromagnético à temperatura ambiente e as manganites $RMnO_3$, com $R = Y, Gd, Eu$, nas quais se pode evidenciar uma ordem ferroelétrica ou piezoelétrica correlacionada com o ordenamento magnético presente a temperaturas inferiores a 150 K. Outros sistemas do tipo RMn_2O_5 , com $R = Y, Tb, Ho, Tm, Dy, Lu$, revelam a presença simultânea de transições de fase ordenadas magnéticas e dielétricas [11], [13].

2.2 ORDEM MAGNÉTICA

Toda a matéria exhibe propriedades magnéticas que se manifestam de maneira diferente consoante o material. No entanto, em certos materiais, como são exemplo os multiferróicos, as propriedades magnéticas desempenham um papel de destaque e portanto o conhecimento da natureza magnética revela-se imprescindível para a sua caracterização [14-15].

O magnetismo nos materiais está diretamente relacionado com os electrões livres, ou presentes nos iões que constituem o material em causa. De acordo com a teoria microscópica do magnetismo, baseada na mecânica quântica, o comportamento magnético dos sólidos surge devido ao momento angular electrónico, isto é, devido ao *momento angular orbital*, L , e ao *spin*, S . A descrição das propriedades magnéticas parte de abordagens diferentes quando o material em causa é um isolador ou um metal. Nos metais, surge associada à interação das camadas $s - d$, em que o electrão é itinerante [14-20].

O modelo de Heisenberg [21] constitui uma explicação para a origem da interação magnética, de acordo com a mecânica quântica, estabelecendo que o ferromagnetismo está associado às interações electroestáticas entre electrões, que surgem pelo facto de dois electrões com o mesmo estado de spin não poderem ocupar o mesmo nível quântico, como refere o *Princípio de Exclusão de Pauli*. A teoria de bandas, proposta por Stoner e Slater [22] em 1935, surge como complemento ao modelo fenomenológico de Pierre Weiss [23], apresentado em 1907, e permite uma descrição do ferromagnetismo em sólidos, considerando a existência de electrões completamente deslocalizados, submetidos ao efeito de um potencial periódico e portanto bem descrito pela teoria de bandas [17], [18]. Esta teoria baseia-se na densidade de ocupação dos estados definidos pelas projeções de spin, *up* e *down*, que determinam as propriedades magnéticas do estado fundamental de um dado sistema [18]. Os cálculos de *primeiros princípios* com base em DFT (*Density Functional Theory*), tema abordado no capítulo 4 do presente trabalho, podem ser relacionados com o modelo de Stoner para determinar o estado magnético dos materiais.

Macroscopicamente, os materiais podem manifestar o seu comportamento magnético de forma diferente e, de acordo com o magnetismo exibido, o tipo de ordenamento magnético é classificado como sendo diamagnético (DM), paramagnético (PM), ferromagnético (FM), antiferromagnético (AF) ou ferrimagnético (fM), como mostra a *figura 2.5*. É possível observar outras formas de ordenamento magnético, nomeadamente ordem superparamagnética, metamagnética, entre outras [16], [18-19], [24-25].

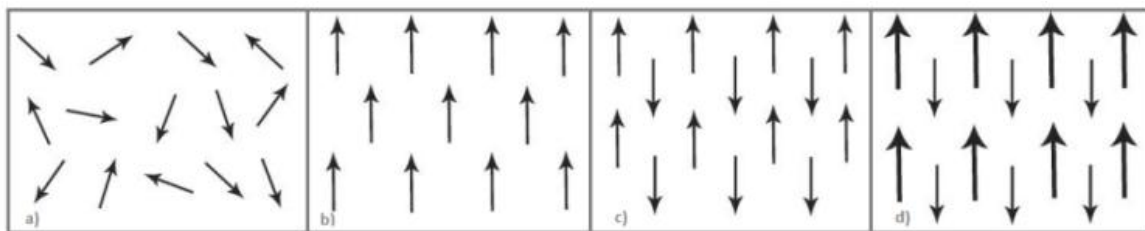


Fig. 2.5 - Figura esquemática que evidencia o alinhamento dos dipolos magnéticos em materiais com diferentes ordenamentos magnéticos: a) aleatório num paramagnético; b) paralelo num ferromagnético; c) antiparalelo num antiferromagnético; d) antiparalelo de diferente intensidade num ferrimagnético.

2.3 FERROELETRICIDADE

É atribuída a Joseph Valasek [26] a descoberta da ferroeletricidade, em 1921, durante o estudo de propriedades dielétricas do composto *Tartarato de Sódio e Potássio* ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). No entanto, esta designação só foi adoptada por volta de 1940, quando se constatou as semelhanças entre ferroeletricidade e ferromagnetismo.

Um material ferroelétrico (FE) é caracterizado por apresentar um momento dipolar elétrico espontâneo e permanente, num determinado intervalo de temperatura e pressão, e que pode ser influenciado pela presença de um campo elétrico externo [24].

O momento dipolar elétrico num FE está associado à ausência de um centro de simetria para a distribuição de carga na célula unitária. O momento dipolar por unidade de volume define a polarização elétrica, grandeza física recorrente na caracterização destes materiais [3], [27-28]. A constante dielétrica, ϵ , constitui outra grandeza física útil na caracterização de ferroelétricos e é definida como a derivada do deslocamento elétrico, D , em relação ao campo elétrico, E , ou seja:

$$\epsilon = \frac{\partial D}{\partial E} \quad 1.1$$

Refira-se ainda outra grandeza dielétrica importante, a susceptibilidade elétrica, χ , definida como a derivada da polarização elétrica, P , em ordem ao campo elétrico:

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} \quad 1.2$$

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, em que a magnetização varia por aplicação de um campo magnético, num ferroelétrico a polarização elétrica pode ser alterada por ação de um campo elétrico e a variação da polarização em função do campo aplicado descreve também um ciclo de histerese. O ciclo de histerese constitui uma importante informação para o estudo de materiais ferroelétricos [27-29]. Um ciclo de histerese típico de um FE encontra-se apresentado na *figura 2.6b* e tem como parâmetros característicos a polarização remanente (P_r), polarização de saturação (P_s) e o campo coercivo (E_c) [28]. A polarização remanente tem origem nos domínios elétricos, isto é, regiões no interior do material com a mesma orientação dos seus dipolos elétricos, que adquirem polarização orientada segundo o campo aplicado e se mantêm mesmo depois do campo elétrico ser removido. Invertendo o sentido do campo elétrico aplicado, a polarização elétrica cai até zero tornando-se negativa até um valor de saturação. Idealmente um ciclo de histerese deve ser simétrico, no entanto, a forma do ciclo bem como os parâmetros característicos são influenciados por vários factores, nomeadamente condições de síntese e tratamento térmico do material, defeitos e impurezas [27-29].

Tal como nos materiais magnéticos, a temperatura à qual ocorre uma transição de fase do tipo ferroelétrico-paraelétrico é designada temperatura de Curie, T_c . A constante dielétrica atinge um máximo junto a T_c e para temperaturas superiores segue a *lei de Curie-Weiss* [28], sendo a polarização espontânea nula.

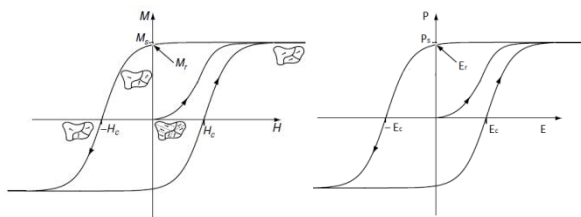


Fig. 2.6 Ciclo de histerese magnético (à esquerda) e ciclo de histerese elétrico (à direita).

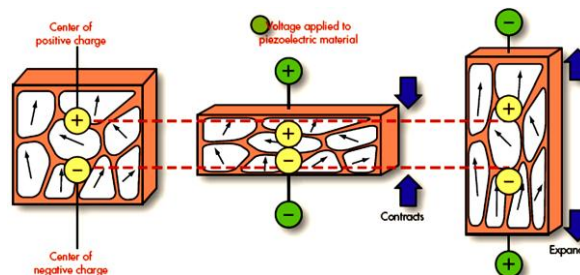


Fig. 2.7 - Representação ilustrativa do efeito piezoelétrico. Quando um material piezoelétrico é comprimido é gerada uma polarização no cristal. O processo inverso é também possível [33].

Em alguns materiais, como o WO_3 , os momentos dipolares elétricos de células unitárias vizinhas estão orientados de forma antiparalela, verificando-se a existência de uma polarização elétrica total nula. Neste caso, o material é designado antiferroelétrico (AFE) e para uma determinada temperatura regista-se uma transição antiferroelétrica -paraelétrica. Nestes materiais não se observa histerese elétrica abaixo da temperatura de transição, contrariamente aos ferroelétricos [28-29].

A existência de ferroeletricidade é comum em compostos com estrutura perovskite como o $PbTiO_3$ e o $BaTiO_3$. De facto, representam sistemas de grande interesse por permitirem uma análise e interpretação do mecanismo subjacente à ferroeletricidade, uma vez que estas estruturas são bastante simples quando comparadas com a grande parte dos compostos. Nestes materiais a polarização elétrica resulta do deslocamento do ião Ti^{4+} relativamente ao centro do octaedro de oxigénios, o que resulta numa quebra de simetria [27], [30].

2.4 PIEZOELETRICIDADE

Todo material ferroelétrico é também piezoelétrico [18]. O efeito piezoelétrico consiste na capacidade de um material promover uma diferença de potencial quando sujeito a uma tensão mecânica capaz de conseguir uma deformação, como evidencia a *figura 2.7*. Esta diferença de potencial é proporcional à tensão aplicada e alterna de sinal consoante a tensão promove uma compressão ou uma distensão. O processo inverso, responsável por provocar uma deformação no material por aplicação de uma tensão elétrica é uma manifestação do mesmo efeito. O primeiro mecanismo é usualmente designado efeito piezoelétrico direto, o segundo designa-se efeito piezoelétrico inverso [31-32].

O efeito piezoelétrico é caracterizado por ser um processo reversível de conversão de energia mecânica em energia elétrica e vice-versa. Portanto, num piezoelétrico é possível identificar uma correlação entre as propriedades mecânicas, representadas pela deformação, ε , e tensão mecânica, σ , e as propriedades elétricas, como o deslocamento elétrico, D , e o campo elétrico, E [18], [31], [32].

As equações apresentadas por Smitt traduzem esta relação e podem ser escritas da seguinte forma:

$$D = \hat{d}T + \hat{\epsilon}E \quad \text{e} \quad \varepsilon = \hat{s}\sigma + \hat{d}E \quad 1.3$$

em que \hat{d} , $\hat{\epsilon}$ e \hat{s} são os tensores coeficiente piezoelétrico, permitividade elétrica e constante elástica, respectivamente. [18], [31].

É possível identificar dois mecanismos fundamentais de piezoelectricidade [31-32]:

- efeito piezoelétrico linear, quando o cristal, apesar de não apresentar um centro de simetria, sempre que é sujeito a uma tensão os momentos dipolares elétricos do material anulam-se;
- efeito piezoelétrico ferroelétrico, na situação em que a variação da tensão com o campo elétrico segue uma evolução semelhante à variação da polarização com o campo, em forma de um ciclo de histerese.

Durante o processo de polarização ocorre uma expansão na mesma direção que a polarização e uma contração perpendicular a esta [31].

Capítulo 3

Titanato de Bário, BaTiO₃

O titanato de bário (BTO) foi pela primeira vez obtido em 1943, em estudos independentes realizados por Wainer e Salom nos Estados Unidos, Coursey e Brand no Reino Unido e pelos Russos Wul e Goldman [34]. A sua preparação inicial destinava-se a aplicações na indústria dos materiais cerâmicos, no entanto, a descoberta das propriedades de ferroeletricidade e piezoelectricidade, em 1947 por S. Robert e Von Hippel, tornou o titanato de bário um atraente objecto de estudo. Trata-se do primeiro material cerâmico piezoelétrico desenvolvido e a ser utilizado em grande escala e o elevado potencial tecnológico que o caracteriza permite manter ainda, nos dias de hoje, a condição de um dos materiais mais amplamente utilizados na indústria electrónica [34]. A sua aplicação estende-se aos mais diversos dispositivos electrónicos, sendo usado no fabrico de condensadores, sensores de temperatura e pressão, transdutores, termistores, bem como no desenvolvimento de dispositivos eletro-óticos.

3.1 ESTRUTURA PEROVESQUITE DO BTO

O comportamento ferroelétrico do titanato de bário, $BaTiO_3$, está intimamente relacionado com a sua estrutura, do tipo *perovskite*, traduzida pela expressão ABO_3 . Por este motivo, considera-se indispensável uma breve abordagem às propriedades estruturais e electrónicas do $BaTiO_3$.

Numa perovskite perfeita, os iões em A e B possuem simetria cúbica local, enquanto que os iões de oxigénio, O , formam um octaedro em torno de cada ião do local B [35-36]. Pequenas variações do tamanho dos iões ou deslocamento dos mesmos conduzem à distorção da estrutura e consequentemente redução da simetria, provocando alterações significativas das propriedades físicas do material. Para que se forme uma estrutura cúbica ideal é necessário que os raios atómicos dos iões constituintes obedeçam a certas proporções bem definidas. A estabilidade da estrutura *perovskite* pode ser estimada pelo *factor de tolerância de Goldschmidt*, t , dado pela equação:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_O}{r_B + r_O} \quad 3.1$$

em que r_A , r_B , r_O são os raios atómicos ou iónicos dos respectivos elementos. A estrutura será uma estrutura cúbica perfeita para $t = 1$. Para $t \neq 1$ e a baixas temperaturas apresentará uma estrutura romboédrica ($0.96 < t < 1$) ou ortorrômbica ($t < 0.96$), mais distorcida. Certos factores, como a pressão parcial do oxigénio, temperatura de tratamento durante a síntese do composto, podem ser determinantes na estrutura final [36-37].

A estrutura perovskite pode apresentar nas posições A e B diferentes iões mas obedecendo sempre ao equilíbrio de cargas e para tamanhos de iões que obedeçam à condição definida pelo número de coordenação de A e B . Pela análise da *figura 3.1b* é possível verificar que o número de coordenação de A é 12 enquanto que o número de coordenação de B é 6.

No titanato de bário, os vértices da célula cúbica FCC são ocupados pelo catião de maior dimensão, isto é, pelo bário, Ba^{2+} , os centros das faces pelo ião oxigénio, O^{2-} , e o interstício octaédrico é ocupado pelo catião de menor dimensão, como acontece na maioria dos óxidos baseados em metais de transição, ou seja, pelo Ti^{4+} . A estrutura electrónica dos iões que constituem o BTO, em especial a estrutura do ião titânio, é preponderante nas propriedades eléctrica s deste material. Assim, refira-se que os catiões Ba^{2+} e Ti^{4+} têm configurações electrónicas $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$ e $[Ne]3s^2 3p^6$ respectivamente, ou seja, a orbital d desocupada e as $s - p$ totalmente preenchidas. No caso do anião O^{2-} a configuração será $[He]2s^2 2p^6$.

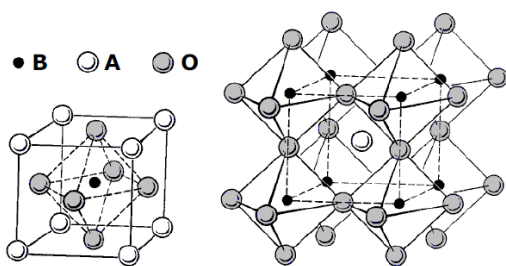


Fig. 3.1 a) Representação da célula unitária de uma estrutura tipo perovskite [36].

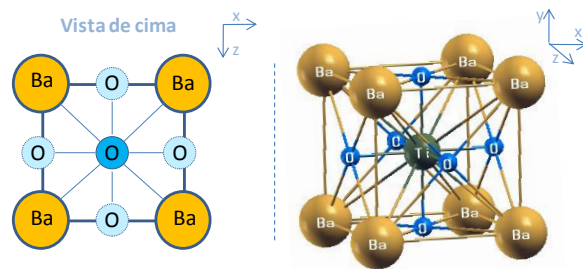


Fig. 3.1 b) Célula unitária do BTO; a posição A é ocupada pelo bário e a posição B pelo titânio. Os números de coordenação de A e de B são, respectivamente, 12 e 6.

3.2 TRANSIÇÕES ESTRUTURAIS DO BTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A estrutura do titanato de bário apresenta uma elevada dependência da temperatura, tal como é possível constatar pela análise da *figura 3.3b*. À temperatura ambiente o titanato de bário possui uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4mm$, com constantes de rede $a = b = 3.992\text{\AA}$ e $c = 4.036\text{\AA}$. Acima de 120°C , a estrutura é cúbica e o grupo espacial $Pm3m$, sendo o parâmetro de rede, aproximadamente, $a = b = c = 4\text{\AA}$. Abaixo dos 0°C a célula unitária assume a estrutura ortorrômbica, $C2mm$, e para temperaturas inferiores a -90°C a torna-se romboédrica, $R3m$ [35], [38-39].

Importa ainda referir que as transições estruturais, para além de poderem ser induzidas por variação de temperatura, são influenciadas pelo campo elétrico e por pequenas percentagens de dopagem, com iões de tamanho ligeiramente diferente.

3.3 FERROELETRICIDADE NO BTO

A polarização espontânea presente no titanato de bário está associada à distorção estrutural e portanto à quebra de simetria da distribuição de carga da célula unitária da fase cúbica paraelétrica. Assim, uma vez que a estrutura de simetria do BTO é altamente dependente da temperatura, o comportamento ferroelétrico do titanato de bário também o será. Por ação da temperatura é possível promover a transição de uma fase cubica PE, em que o cristal é isotrópico e portanto o tensor dielétrico é igual em todas as direções, para uma fase tetragonal anisotrópica. Nesta fase, a possibilidade de um ligeiro deslocamento do ião Ti^{4+} , em relação à estrutura centro-simétrica, resulta na mudança dos centróides relativos às cargas positivas e negativas que deixam de ser coincidentes formando-se dipolos elétricos permanentes e portanto as células unitárias tornam-se permanentemente polarizadas, como mostra a *figura 3.2a*) [7], [40-42]. A temperatura de Curie, que define a transição PE-FE e estrutural, é aproximadamente 120°C .

A camada d totalmente vazia do ião Ti^{4+} parece ser um requisito para a existência de ferroeletricidade no sistema BTO, no entanto, a exibição de ferroeletricidade não surge em todos os óxidos em que tal situação se verifica. Por outro lado, uma evidência presente na grande maioria dos óxidos iónicos é a facto de serem centro-simétricos e portanto não ferroelétricos, de forma a minimizar as repulsões de Coulomb entre nuvens electrónicas de iões adjacentes [7]. Portanto, uma fase ferroelétrica estável associada a uma estrutura não centro-simétrica será assegurada por uma interação responsável pela quebra de simetria, isto é, capaz de compensar a interação de Coulomb que conduz à fase de equilíbrio simétrica. A estabilidade desta fase distorcida ferroelétrica é descrita com base no efeito de *Jahn-Teller* de segunda ordem, associado à hibridização das orbitais do catião Ti^{4+} e dos aniões O^{2-} que constituem o octaedro [7]. Desta forma, as orbitais d do Ti^{4+} , desocupadas, podem contribuir para estabelecer uma ligação covalente forte com os oxigénios vizinhos, tornando mais suave a repulsão $Ti - O$.

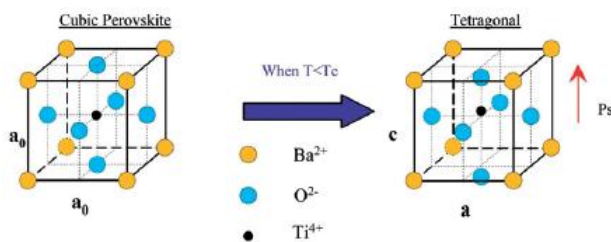


Fig. 3.2 a) Transição estrutura (cúbica-tetragonal) quando $T = T_c$ [7].

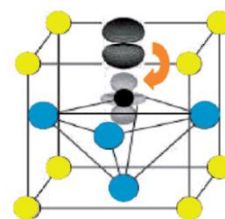


Fig. 3.2 b) Hibridização das orbitais do Ti^{4+} e do O^{2-} [7].

No sentido de favorecer esta situação, o íon Ti^{4+} desloca-se do centro do octaedro fortalecendo a ligação covalente com um dos oxigénios (ou três) à custa de enfraquecer as ligações com os restantes oxigénios. A compensação energética resultante do processo de hibridização supera a energia elástica associada à distorção da rede e por conseguinte esta fase distorcida e ferroelétrica é energeticamente favorável [7], [40]. A figura 3.2b) permite visualizar o mecanismo de hibridização descrito.

As propriedades dielétricas do BTO são também afectadas pela temperatura e como tal pela alteração da sua estrutura, isto é, pela distorção do octaedro TiO_6 . A figura 3.3b), que mostra a variação da constante dielétrica ϵ em função da temperatura, permite constatar a existência de máximos de ϵ junto às temperaturas para as quais ocorrem as transições estruturais e que o valor do máximo absoluto da constante dielétrica é alcançado junto a T_c . Por outro lado, o comportamento dielétrico, que é isotrópico na fase cúbica não polarizada, apresenta elevada anisotropia nas fases polarizadas [7].

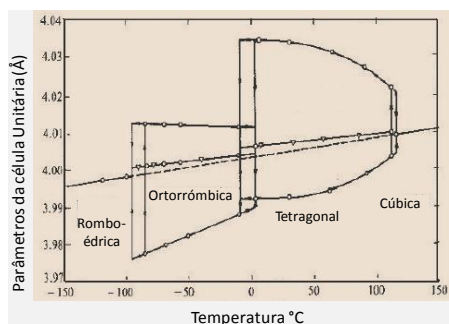


Fig. 3.3 a) Variação dos parâmetros estruturais em função da temperatura [42].

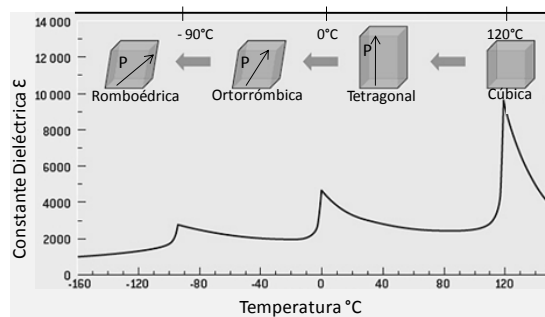


Fig. 3.3 b) Variação da constante dielétrica em função da temperatura e representação das transições estruturais.

No âmbito da descrição das propriedades dielétricas do BTO é conveniente referir que o ciclo de histerese elétrica de monocristais de BTO, à temperatura ambiente, corresponde a um ciclo quadrado, com uma polarização de saturação $P_{sat} \sim 26 \mu C \cdot cm^{-2}$ e um campo coercivo $E_c \sim 1 kV \cdot cm^{-1}$ [33].

3.4 ORDENAMENTO MAGNÉTICO EM NANOCRISTAIS BTO?

Os nanocristais, de tamanho uniforme, estequiometricamente controlados e com propriedades bem definidas podem ser o ponto de partida para o fabrico de nanoestruturas cerâmicas compósitas com novas potencialidades tecnológicas de miniaturização de dispositivos [43], [44]. De acordo com o trabalho realizado por R.Pazik et al. [45], em pastilhas nanocerâmicas, de 3mm de diâmetro e espessura 2mm, obtidos a partir dos nanopós de titanato de bário pressurizados a cerca de 4GPa e a 700°C, medidas magnéticas sugerem a existência de correlações magnéticas entre os momentos magnéticos do titânio. A susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss numa larga faixa de temperaturas, compreendida entre 70K e a temperatura ambiente. Além disso, através dos valores obtidos para o momento magnético efetivo constataram que existem não só íões Ti^{4+} mas têm, necessariamente, de existir íões Ti^{3+} . Ou seja,

o aparecimento do comportamento paramagnético está diretamente associado à valência mista presente na amostra (Ti^{3+} e Ti^{4+}). No mesmo trabalho, as medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e em função do campo magnético realizadas aos nanopós iniciais não sinterizados, cujo tamanho dos nanocristais foi estimado em cerca de 40nm, utilizados na sinterização dos nanocerâmicos, revelaram a existência de um comportamento diamagnético, indicando que os iões titânio são tetravalentes, apresentando a configuração não magnética $3d^0$. Desta forma, o compósito cerâmico ferroelétrico titanato de bário pode evidenciar comportamento paramagnético, desde que obtido a partir de nanocristais. No entanto, a ferroeletricidade é suprimida quando a dimensão é reduzida abaixo de um tamanho crítico, devido à despolarização sofrida pelas regiões superficiais. Este tamanho é da ordem do nm, menor que o das nanopartículas. De acordo com o trabalho de R.V.K. Mangalam et al. [44], o estudo realizado com nanopartículas de BTO com diâmetros 40nm e 300nm permitiu verificar a coexistência de uma fase ferroelétrica e ferromagnética, em que a primeira parece estar associada ao interior do material e a segunda tem origem na superfície das nanopartículas. O valor da magnetização de saturação alcançado foi 0.0025emu/g e 0.0012emu/g respectivamente, ou seja, o valor da magnetização de saturação superior foi atingido no caso das nanopartículas de menor dimensão. Foram também realizadas medidas ao material em bulk, com um tamanho de grão de 2μm, e, de acordo com o que se esperava, não se registou qualquer evidência de ordenamento magnético. Segundo estes autores, a origem do ferromagnetismo pode estar associada aos momentos magnéticos que surgem decorrentes das lacunas de oxigénio que podem existir nas fronteiras de grão. Sendo assim, é possível perceber que um aumento do tamanho da partícula, promovido pelo processo de sinterização, conduz a uma diminuição do magnetismo uma vez que diminui a superfície disponível por unidade de volume [44]. O lugar deixado pelo ião oxigénio promove o aparecimento de um ião Ti^{2+} ou dois Ti^{3+} , por cada lugar deixado vago. Em qualquer destas configurações o acoplamento de Hund prevê a existência de uma ordem ferromagnética, desde que a concentração de lacunas de oxigénio permita a valência mista de titânio capazes de conseguir um momento magnético total susceptível de ser medido [44]. Portanto, a concentração de lacunas de oxigénio determinará o estado magnético do material.

3.5 COMENTÁRIO RELATIVO AO ORDENAMENTO MAGNÉTICO EM NANOCRISTAIS DE BTO

A presente subsecção tem como objectivo fundamental realizar uma reflexão crítica sobre a possibilidade da existência de um ordenamento magnético em nanopartículas de BTO, como sugerido por R.Pazik et al. e R.V.K. Mangalam et al. nos artigos [45] e [44]. De acordo com os autores, o comportamento ferromagnético que se observa em nanopartículas de titanato de bário, com dimensão da ordem 40nm e 300nm, está associado à existência do ião trivalente de titânio, Ti^{3+} , na superfície dos respectivos grãos. Acima de um valor crítico do tamanho de grão não se observa a exibição de qualquer ordem magnética, como no caso das medições realizadas ao material em bulk, em que o grão é aproximadamente 2μm. Considere-se a magnetização de saturação medida pelos autores acima mencionados, correspondente a 0.0012emu/g = $1.29 \times 10^{17} \mu_B/g$ e estime-se a fracção de iões trivalentes de titânio, $N_{Ti^{3+}}$, necessários para produzir esta magnetização. Uma vez que o momento magnético do referido ião é $\mu_{Ti^{3+}} = gS\mu_B = 1\mu_B$, é possível constatar que $N_{Ti^{3+}} = 1.29 \times 10^{17} Ti^{3+}/g$. A fracção de iões Ti^{3+} sobre o numero total de iões de titânio, N_{Ti} , é portanto $f = 1.29 \times 10^{17} Ti^{3+}/2.58 \times 10^{21} Ti = 5 \times 10^{-5} Ti^{3+}/Ti$. Supondo que os grãos são aproximadamente esféricos, calcule-se a fracção de volume relativamente ao volume total do grão, correspondente à primeira camada do grão, com uma espessura equivalente apenas a uma célula unitária, como mostra a figura 3.5: $f' = \frac{(2R+2a)^3 - (2R)^3}{(2R+2a)^3} = 1 - \frac{2^3}{(2+\frac{2a}{R})^3} \sim \frac{3a}{R}$. Uma vez conhecido o parâmetro de rede da célula unitária de BTO, $a \sim 4\text{\AA}$, é possível encontrar o valor correspondente ao raio mínimo dos grãos que constituem a amostra, capaz de reproduzir a fracção f de iões Ti^{3+} , caso estes ocupem a superfície dos

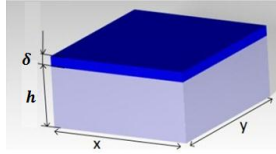


Fig. 3.4 - Esquema elucidativo da fracção f de iões Ti^{3+} na totalidade dos iões Ti , admitindo que a amostra apresenta a forma paralelepipedica com os iões Ti^{3+} sobre a superfície (azul).

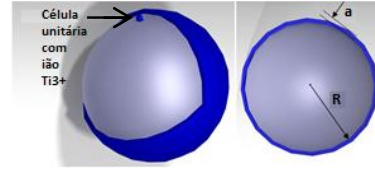


Fig. 3.5 - Representação de um grão de $BaTiO_3$ esférico, de raio $(R + a)$, cuja superfície está revestida por iões Ti^{3+} (cor azul), numa camada de espessura de uma célula unitária de parâmetro de rede a .

grãos numa camada de espessura de uma célula unitária. Basta considerar $f' = f$, ou seja, $R_{min} = \sim \frac{3a}{f} = 240\,000\text{\AA} \Rightarrow D_{min} = 480\,000\text{\AA}$. Pela análise do valor obtido é possível constatar que o tamanho de grão mínimo determinado é ~ 200 vezes superior ao tamanho de grão dos nanocristais caracterizados por R.Pazik e R.V.K. Mangalam. Para valores menores que R_{min} , a superfície disponível, onde supostamente estarão localizados os iões Ti^{3+} , aumenta conduzindo a razões $f = Ti^{3+}/Ti$ mais elevadas. De facto, considerando os nanocristais de 300nm , em que os grãos de BTO estejam revestidos com iões Ti^{3+} na última camada de cada grão, a fracção f será $f = 4 \times 10^{-3} Ti^{3+}/Ti$, traduzida numa magnetização da ordem de $\sim 1.03 \times 10^{19} \mu_B/g$. Desta forma, não é razoável admitir que a magnetização medida está associada ao revestimento dos nanocristais na última camada com os iões de Ti^{3+} , como admitem R.Pazik e R.V.K. Mangalam et al. Note-se que, no exemplo dos nanocristais de 300nm apenas 1% da superfície dos nanocristais poderá conter iões Ti^{3+} por forma a reproduzir os valores de magnetização registados em [44]. Outras hipóteses podem ser formuladas, por exemplo admitindo a presença de iões Ti^{3+} apenas na superfície da amostra ou nos interstícios correspondentes aos vazios resultantes do empacotamento dos grãos. A tabela 3.1 apresenta os resultados da fracção f para diferentes modelos associados a diferentes locais onde os iões Ti^{3+} se poderão encontrar.

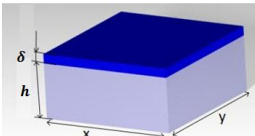
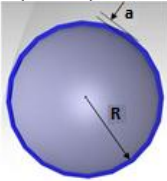
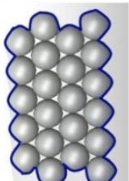
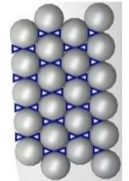
Modelo	- Fracção de iões $f = Ti^{3+}/Ti$ capaz de reproduzir uma magnetização de 0.0012emu/g ; $\delta/h = f$	- Iões Ti^{3+} na superfície dos grãos, para: a) $(R + a) = 24\,000\text{nm}$ b) $(R + a) = 150\text{nm}$	c) Iões Ti^{3+} na superfície da amostra	d) Iões Ti^{3+} nos interstícios dos grãos ($D = 300\text{nm}$)
				
Fracção f	$f = 5.00 \times 10^{-5} Ti^{3+}/Ti$	$f_a = 5.00 \times 10^{-5} Ti^{3+}/Ti$ $f_b = 4.00 \times 10^{-3} Ti^{3+}/Ti$	$f_c = 3.53 \times 10^{-7} Ti^{3+}/Ti$	$f_d = 1.32 \times 10^{-4} Ti^{3+}/Ti$

Tabela 3.1 - Modelos hipotéticos para a explicação do magnetismo observado em nanopartículas de BTO.

A possibilidade da existência de ferromagnetismo em nanocristais de BTO representa um tema atual que tem motivado várias publicações das quais se destaca o trabalho de S.G. Bahoosh et al [46] onde procura explicar a origem do ferromagnetismo em nanopartículas de BTO mostrando que a magnetização, associada a lacunas de oxigénio na superfície que permitem o aparecimento de Ti^{3+} e Ti^{2+} , decai para zero ao fim de seis células unitárias de profundidade. De igual modo, Z. Zhang [47] indica que o FM observado em nanocristais de BTO está intimamente relacionado com as lacunas de oxigénio. Na referência [47] é apresentada a redução do FM com o aumento da temperatura de annealing, que provoca a diminuição das lacunas de oxigénio na superfície. É conveniente salientar que, quando se efetuam medidas magnéticas próximas do limite de sensibilidade do equipamento, todo o tipo de contaminações magnéticas deve ser evitado pois pode influenciar significativamente as medidas, como refere L.M.C. Pereira et al no trabalho [48]. Os autores sugerem um conjunto de procedimentos a seguir quando se realizam medidas deste tipo.

Capítulo 4

Cálculo ab Initio

A física teórica, baseada nos modelos que representam uma descrição mais ou menos completa de um dado sistema físico, possibilita a interpretação e previsão do resultado de medidas experimentais. Este processo, que permite descrever um sistema previamente sem antes ser verificado experimentalmente, é designado de modelação ou simulação do problema.

Em muitos sistemas físicos a procura de uma solução útil, que permita uma análise do problema em causa, é por vezes uma tarefa que exige um trabalho exaustivo e, em geral, só com o recurso a métodos de resolução numéricos e de software/hardware sofisticados é possível alcançar uma solução física do problema. Esta solução, na maioria dos problemas quânticos de muitas partículas, não constitui uma solução exata mas obtida após várias simplificações e aproximações. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) representa uma das aproximações mais utilizadas em física do estado sólido e da matéria condensada em problemas de muitos electrões [49]. O software de cálculo *WIEN2k*, utilizado no presente trabalho, funciona com base na teoria de DFT e desta forma considera-se indispensável realizar uma breve abordagem ao referido assunto.

4.1 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade, DFT, desempenha um papel de destaque em cálculos de primeiros princípios, a par de métodos como a *dinâmica molecular*, *método de Monte Carlo* e *método de Hartree Fock*. Esta ferramenta fornece uma importante contribuição para a física de estado sólido, no estudo das propriedades eléctricas, magnéticas e estruturais dos materiais [50].

A ideia principal da teoria DFT assenta no facto de ser possível efetuar a descrição do estado fundamental de qualquer sistema de muitas partículas interagentes a partir de um funcional da densidade de carga do estado fundamental, permitindo extrair a informação que caracteriza o sistema, evitando a resolução mais comum que consiste na obtenção das funções de onda que descrevem os estados próprios do hamiltoniano do sistema. A teoria do funcional da densidade garante que qualquer observável pode ser escrita como um funcional da densidade de carga do estado fundamental [49], [50].

Os primeiros trabalhos que recorreram à ideia de utilizar a densidade electrónica como base para a descrição de qualquer sistema, ao invés da função de onda, foram realizados por H.Thomas [51] e E.Fermi [52] em trabalhos independentes. No entanto, só em 1964, quase meio século depois da ideia de Thomas e Fermi, foi obtida a solução exata para este problema, por Hohenberg e Kohn, resultando na teoria do funcional da densidade, conhecida como DFT. A abordagem de Hohenberg e Kohn destinava-se à resolução de problemas de muitas partículas interagentes [49], [50], contudo o êxito da aplicação a sistemas reais deste tipo não seria possível sem as contribuições de Kohn e Sham. Estes recorreram à introdução de funcionais aproximados, partindo de um sistema de pseudo partículas independentes mas com a mesma densidade de carga do sistema inicial que permitiam resolver um conjunto de equações a *um electrão* [49], [50]. À exceção de sistemas com apenas um electrão, os funcionais utilizados são aproximações, não sendo conhecida a sua forma exata.

4.2 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Para qualquer sistema quântico de muitas partículas a determinação das propriedades electrónicas é realizada a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad 4.1$$

Para um sólido formado por N iões, e como tal N núcleos e ZN electrões, sendo Z o número atómico, o problema resume-se a um conjunto de $N + ZN$ partículas interactuantes. O hamiltoniano para este sistema é escrito da seguinte forma [49], [50]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad 4.2$$

em que M_i representa a massa do núcleo na posição \vec{R}_i e m_e a massa do electrão na posição \vec{r}_i . Os dois primeiros termos da expressão 4.2 representam o operador energia cinética do núcleo e dos electrões, respectivamente. A interação de Coulomb é descrita pelos três últimos termos: o primeiro destes três corresponde à interação entre os electrões e o núcleo, o segundo termo representa a interação entre electrões e o último diz respeito à interação entre núcleos.

Para determinar a solução deste hamiltoniano é necessário introduzir um conjunto de simplificações pois não é conhecida a solução exata deste problema. Uma das aproximações que permite simplificar o problema é a *aproximação de Born-Oppenheimer*. De acordo com esta aproximação, uma vez que os núcleos são mais pesados e portanto mais lentos que os electrões, é possível considerar que durante a interação os núcleos mantêm as suas posições congeladas e que os electrões tendem para o equilíbrio instantaneamente. Assim, o movimento do núcleo e electrões está desacoplado e portanto a função de onda pode ser escrita como o produto de duas funções de onda, uma função de onda electrónica e outra relativa ao núcleo. A principal consequência desta aproximação traduz-se no desaparecimento do primeiro termo do hamiltoniano, ou seja, a energia cinética do núcleo é zero e o ultimo termo reduz-se a uma constante [49], [50]. Outra aproximação introduzida assenta na ideia de considerar o núcleo como uma partícula clássica, dada a sua elevada massa relativamente ao electrão, de tal forma que pode ser descrita pela *mecânica newtoniana*. Tendo em conta as considerações anteriores, a expressão que traduz o hamiltoniano deve ser reescrita como [49], [50]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 4.3$$

em que \hat{T} está associado à energia cinética dos electrões, \hat{V}_{ne} representa o potencial nos electrões devido aos núcleos fixos e \hat{V}_{ee} a energia de interação electrão-electrão. Definiu-se $v(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} / r_{i\alpha}$, que representa o potencial no electrão r_i devido ao núcleo de carga Z_{α} . Para qualquer estado próprio, Ψ , do hamiltoniano, a energia correspondente, E , deve respeitar a seguinte condição:

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad 4.4$$

ou seja, a energia do estado Ψ será sempre superior à energia do estado fundamental, $E_0 = E[\Psi_0]$. Desta forma, a determinação da energia do estado fundamental é obtida a partir do mínimo do funcional de energia, isto é, $E_0 = \min E[\Psi]$, e a equação de Schrodinger pode ser representada, de acordo com o *Princípio Variacional*, por:

$$\delta E[\Psi] = 0 \quad 4.5$$

A resolução deste problema pode ser obtida por vários métodos, baseados na expansão da função de onda em determinantes de Slater, no entanto, trata-se de um cálculo bastante complexo, que exige um enorme esforço computacional, mesmo para sistemas simples, pois cada um dos N electrões possui 3 graus de liberdade orbitais. Como já foi referido, o recurso à teoria do funcional de densidade permite reduzir a complexidade do problema, na medida em que descreve o problema usando a densidade electrónica, que

constitui uma função bastante mais simples do que a função de onda do sistema de electrões, tendo apenas três graus de liberdade, correspondentes às três coordenadas que caracterizam a posição.

4.3 MODELO DE THOMAS-FERMI

O trabalho apresentado em [51] e [52] por Thomas e Fermi representa a etapa inicial do desenvolvimento da teoria DFT. De acordo com este modelo, a energia cinética não é mais do que um funcional da densidade. A ideia de Thomas e Fermi consistiu em obter a energia total de qualquer sistema a partir do funcional da energia cinética combinado com a energia de interação electrão-electrão e núcleo-electrão. A limitação deste modelo, que permite apenas a análise de sistemas simples, prende-se com o facto de negligenciar a energia de correlação de troca.

4.4 TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

A contribuição de Hohenberg e Kohn no desenvolvimento da teoria DFT teve uma importância fulcral garantindo a aplicação com êxito desta teoria. A hipótese de usar a densidade de carga como variável fundamental baseia-se em dois teoremas [49], [53]. O *primeiro teorema* refere que o potencial externo $v(r)$ pode ser determinado unicamente pela densidade de carga do estado fundamental, $\rho(r)$, mais uma constante adicional. Portanto, todas as propriedades electrónicas do sistema, inclusive a função de onda do estado fundamental, podem ser determinadas partindo da densidade de carga. Desta forma, é possível escrever a energia total do estado fundamental como um funcional da densidade de carga, isto é [49], [53]:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad 4.6$$

em que $F_{HK}[\rho]$ é o funcional de Hohenberg-Kohn traduzido pela expressão $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, definindo ainda a interação electrão-electrão por $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \zeta[\rho]$, em que $J[\rho]$ representa o termo de repulsão *clássico* calculado por:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad 4.7$$

$\zeta[\rho]$ corresponde ao termo *não clássico* associado à energia de correlação de troca. A energia de correlação de troca está associada à interação entre a parte cinética dos electrões com a parte, *não clássica*, relativa à interação electrão-electrão, e pode ser escrita como:

$$E_{ec}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad 4.8$$

em que $T_S[\rho]$ corresponde à energia cinética electrónica não interactuante.

O *segundo teorema* assenta na hipótese de que a energia total do estado fundamental pode ser obtida de forma exata a partir do funcional escrito em 4.6, pela determinação do seu mínimo global [49], [53]. A densidade de carga correspondente ao mínimo do funcional 4.6 é a densidade de carga do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$.

Em síntese, os teoremas anteriores podem ser traduzidos pelo *Princípio Variacional*, segundo o qual o estado fundamental de qualquer sistema corresponde ao estado de energia mínima, E_0 , ou seja, $E_0 \leq E_v[\check{\rho}]$, com $\check{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \check{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. Os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem ainda que a densidade do estado fundamental define univocamente este estado, ou seja, existe uma relação de *um para um* entre a densidade de carga e o potencial externo [49].

4.5 MÉTODO DE KOHN-SHAM

A abordagem de Kohn e Sham, apresentada em 1965, parte da formulação de Hohenberg-Kohn e permite resolver sistemas de muitas partículas interactuantes, no estado fundamental, de forma exata, a partir de

um problema auxiliar que consiste numa simplificação do sistema original mas em que as partículas são independentes. Este sistema auxiliar, de partículas não interactuantes, tem a mesma densidade de carga do sistema inicial. O hamiltoniano deste sistema não interactuante é representado pela seguinte expressão [49], [51-52]:

$$\hat{H}_S = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i v_S(\mathbf{r}_i) \quad 4.9$$

onde não consta o termo de interacção electrão-electrão. O recurso a este sistema não interactuante permite determinar de forma exata a densidade de carga, ρ , assim como a função de onda de cada electrão, ψ_i , e portanto a função de onda do sistema no estado fundamental, $\psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N]$. As funções de cada electrão do sistema de partículas independentes podem ser obtidas resolvendo a equação:

$$\hat{h}_S \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_S(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 4.10$$

A energia cinética deste sistema pode agora ser determinada a partir das funções de onda anteriores:

$$T[\rho] \propto \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad 4.11$$

Partindo do problema variacional de Hohenberg-Kohn e usando as funções orbitais ψ_i é possível deduzir as equações orbitais, designadas equações de Kohn-Sham (*equações K-S*):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad 4.12$$

com:

$$v_{ef} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad 4.13$$

onde o termo de correlação de troca é dado por $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc} / \delta \rho(\mathbf{r})$.

Este sistema de equações é resolvido por um processo iterativo autoconsistente partindo de uma densidade de carga inicial que permite determinar v_{ef} , resolver a *equação K-S* e partindo das funções orbitais encontradas determinar uma nova densidade de carga e por sua vez um novo potencial efetivo. O processo deve ser repetido ciclicamente, como ilustra a *figura 4.1*, até serem alcançadas as condições de convergência requeridas [49], [50], [53].

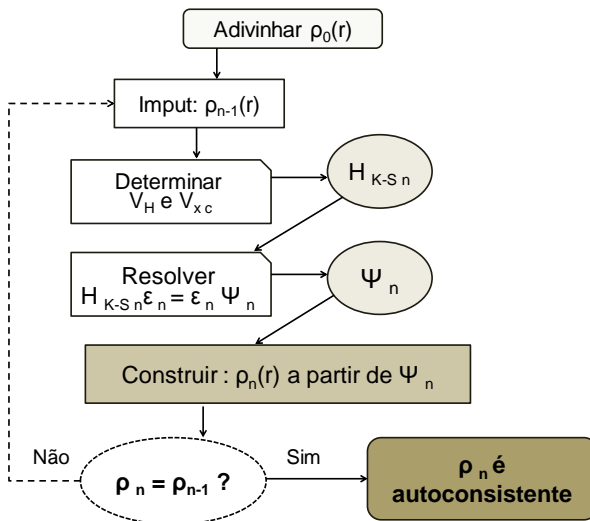


Fig. 4.1 a) Fluxograma do método autoconsistente, relativo à iteração n , para resolver as equações de Kohn-Sham.

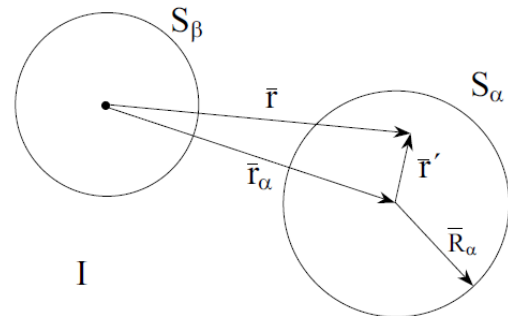


Fig. 4.1 b) Divisão da célula unitária nas regiões correspondentes à esfera central (S_β e S_α) e ao interstício (I), para um caso com dois átomos.

4.6 FUNCIONAL CORRELAÇÃO DE TROCA

Na descrição de Kohn-Sham, para além da *aproximação de Born-Oppenheimer*, nenhuma outra aproximação foi ainda considerada. No entanto, é necessário encontrar o funcional correlação de troca e o recurso a novas aproximações é inevitável. A aproximação mais simples e a mais comum, designada *aproximação de densidade local (LDA, local density approximation)* postula que o funcional correlação de troca depende unicamente da densidade e deve ser escrito como [49], [53]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad 4.14$$

$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ representa uma função, não um funcional, para o gás homogéneo de electrões que está bem definida e pode ser consultada na bibliografia [49]. De acordo com a aproximação LDA é possível calcular a energia associada à correlação de troca dividindo todo o volume do material em quantidades infinitesimais, uma vez que a densidade é constante e, portanto, volumes iguais darão a mesma contribuição para esta interação. Esta aproximação garante resultados razoáveis mesmo em sistemas em que a densidade não varia lentamente.

Para sistemas magnéticos, usualmente recorre-se a outra aproximação designada *aproximação de densidade local de spin (LSDA, local spin density approximation)* que considera a inclusão do spin no cálculo da interação correlação de troca [49], [50], [53]. Esta aproximação pode ser melhorada se, para além de admitir que a densidade do volume infinitesimal depende da densidade do volume local, se considerar que também depende da densidade de volumes vizinhos. Nesta situação, a aproximação, designada *aproximação de gradiente generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation)* é mais eficiente que a LDA pois introduz a informação adicional que é o gradiente de densidade, ainda que seja também uma aproximação local. A expressão que traduz a aproximação GGA, em sistemas que é necessário considerar no cálculo a polarização de spin, pode escrever-se como [49], [53]:

$$E_{xc}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = \int d\mathbf{r} f[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)] \quad 4.15$$

em que α e β correspondem aos índices para os diferentes spins. Para a maioria dos problemas de física de estado sólido é usada a forma da referência [55], apresentada por John P. Perdew e M. Ernzerhof, et al.

Existem algumas desvantagens da aproximação GGA relativamente à LDA e o principal inconveniente prende-se com facto de existirem várias versões do funcional correlação de troca que incluem diferentes gradientes de densidade, que constitui um grau de liberdade, e algumas destas versões não representam modelos *ab initio*, requerendo a introdução de alguns parâmetros experimentais [49], [50].

A resolução da *equação 4.1* recorrendo à teoria dos funcionais da densidade requer uma base de funções que permitam expressar as funções orbitais ψ_i . A escolha da dimensão desta base de funções constitui uma etapa importante na medida em que se define o número de valores próprios a determinar, pois a resolução das equações de Kohn-Sham mais não é do que a resolução de um problema de obter valores próprios. A escolha de uma base de elevada dimensão pode exigir um elevado tempo de computação na resolução do problema, isto é, na diagonalização da matriz, optando-se muitas vezes pela escolha de um conjunto de funções de base de menor dimensão, que requer menos tempo mas é ainda eficiente e permite obter resultados com a precisão desejada [49], [50]. Na secção seguinte serão abordados alguns conjuntos de funções de base utilizados na implantação da teoria do funcional de densidade, no entanto, uma exploração mais detalhada do assunto pode ser consultada em [49] e [50].

4.7 FUNÇÕES DE BASE

O recurso a uma expansão matemática baseada em ondas planas permite escrever a função de onda orbital, ψ_k^n , como [49], [50], [53]:

$$\psi_k^n = \sum_K C_K^{n,k} e^{i(k+K)r} \quad 4.16$$

em que \mathbf{k} é um vector pertencente à primeira zona de Brioullin e \mathbf{K} um vector da rede recíproca. Diferentes valores de \mathbf{k} correspondem a diferentes bases e o máximo valor de \mathbf{K} determina a dimensão da base e é definido a partir da esfera de raio K_{max} centrada na origem do espaço recíproco e com energia $E = \hbar^2 K_{max}^2 / 2m_e$, designada energia de corte [49]. Todos os vectores da rede recíproca dentro desta esfera são vectores da base.

Perto do núcleo, onde o potencial electrostático é elevado e a energia cinética dos electrões varia rapidamente, as funções de onda utilizadas para descrever qualquer estado electrónico oscilam muito surgindo por isso a necessidade de recorrer a um elevado número de ondas planas que conduzirão a um aumento abrupto do tempo de computação exigido. Um dos métodos que permite contornar esta adversidade é a inclusão de *pseudopotenciais* que conduzem à suavização da função de onda perto do núcleo e desta forma reduz o número de ondas planas necessárias [50]. No entanto, este método é desadequado para cálculos na região muito próxima do núcleo, nomeadamente no cálculo de gradientes de campo eléctrico.

Outras abordagens, em alternativa aos pseudopotenciais, que permitam o estudo da região mais próxima do núcleo, nomeadamente o cálculo das interações hiperfinas, devem ser tidas em conta. Considere-se um conjunto de funções de base, que não requer a introdução do pseudopotencial, designado *Augmented Plane Waves* (APW). A ideia de partida para a obtenção deste grupo de funções é semelhante à ideia que está na origem do método dos pseudopotenciais. Tendo presente que o efeito de blindagem a que os electrões mais próximos do núcleo (electrões *do core*) estão sujeitos, atenuando fortemente a interação com o ambiente externo, estes podem ser tratados como electrões no átomo livre, ou seja, justifica-se o recurso a funções atómicas, mais concretamente aos harmónicos esféricos, $Y_l^{m_l}$. Em locais mais distantes do núcleo, os electrões estão mais ou menos livres podendo desta forma ser descritos por ondas planas. Considere-se a divisão do espaço em duas regiões distintas, como mostra a *figura 4.1 b*): a primeira região correspondente à região em torno do núcleo, S_α , definida por uma esfera de raio R_α , designada *muffin tin sphere*, aqui denominada esfera nuclear, e a segunda região relativa ao espaço exterior às esferas de cada núcleo, que define a zona intersticial, I . O conjunto de funções de base APW, dependente de \mathbf{k} , que permite escrever as funções ψ_k^n , está definido da seguinte forma [49], [53]:

$$\Phi_K^k = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K).r}, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'), & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 4.17$$

\mathbf{k} e \mathbf{K} mantêm o significado anteriormente descrito, V é o volume da célula unitária, α o índice que define cada esfera nuclear e, portanto, diferente para cada átomo na célula unitária. $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha$ consiste na posição dentro da esfera nuclear relativamente ao centro da mesma esfera, θ e ϕ são as coordenadas esféricas que definem a direcção de \mathbf{r}' , u_l^α representa a solução radial da equação de Schrodinger para o átomo livre com energia E e Y_m^l os harmónicos esféricos, definidos pelos números quânticos orbital e magnético, l e m , repectivamente. As constantes $A_{lm}^{\alpha,k+K}$ são obtidas pelas condições fronteira, isto é, tendo em conta que dois conjuntos de funções de onda não podem ser descontínuos na superfície da esfera nuclear. Esta condição é garantida através da expansão das ondas planas à custa de harmónicos em relação à origem da esfera nuclear de cada átomo α :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K).r} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(k+K).r_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}||\mathbf{r}|) Y_m^{l*}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) Y_m^l \quad 4.18$$

em que j_l é a função de Bessel de ordem l .

A condição anterior conduz a um número infinito de valores para $A_{lm}^{\alpha,k+K}$. Desta forma, é necessário truncar a série e considerar a soma de termos até um valor máximo, l_{max} , definido pela condição $R_{max} K_{max} =$

l_{max} . No entanto, o facto de ser indispensável definir o valor próprio da energia da banda, E , para se determinar com precisão o estado próprio recorrendo ao conjunto APW constitui um forte inconveniente pois o valor de E é também desconhecido e como tal é necessário “adivinhar” um valor para iniciar o cálculo [49]. O facto de ser indispensável a introdução de um valor inicial aproximado para E para determinar o valor próprio correspondente, torna o cálculo muito mais lento, pois cada diagonalização da matriz secular fornece apenas um valor próprio ao contrário do método dos pseudopotenciais em que a diagonalização da matriz secular fornece todos os valores próprios de uma só vez. Por esta razão o método APW é pouco eficiente, não sendo atualmente usado [49] [53]. Não obstante, constitui um ponto de partida para compreender as aproximações que serão abordadas de seguida.

A dificuldade relacionada com a necessidade de introduzir o valor próprio $E = \epsilon_k^n$, desconhecido, é contornada pelo método LAPW, *Linear Augmented Plane Waves*. Este método recorre a uma expansão de Taylor, em torno de uma energia E_0 para determinar $u_l^\alpha(\mathbf{r}', E)$ a partir de quantidades desconhecidas, isto é [49]:

$$u_l^\alpha(\mathbf{r}', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \left. \frac{\partial u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0)}{\partial E} \right|_{E=E_0} + O(E_0 - \epsilon_k^n)^2 \quad 4.21$$

Substituindo na equação 4.18, que traduz a aproximação APW, obtêm-se as equações LAPW:

$$\Phi_K^k = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0) + B_{lm}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_0)) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'), & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 4.22$$

Os coeficientes A e B são determinados impondo a condição de continuidade das funções de onda no limite das esferas. A escolha de E_0 deverá ser um valor aproximado da energia do centro da banda correspondente ao estado próprio ψ_k^n que se está a determinar, resultando assim num conjunto de valores para os vários $E_0, \epsilon_{1,l}^\alpha$. Por exemplo, se o estado ψ_k^n for predominantemente resultante da sobreposição de orbitais $p, l = 1$, é conveniente escolher E_0 próximo do centro da banda p . O mesmo se aplica aos estados s, d e f , isto é, até $l = 3$. Desta forma, é possível definir a base de funções LAPW como [49], [53]:

$$\Phi_K^k = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'), & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 4.23$$

O parâmetro de corte K_{max} , que define a qualidade e a eficiência do cálculo fazendo uso de pseudopotenciais e que é também um indicador para as aproximações APW e LAPW deve ser substituído pelo produto $R_\alpha^{min} K_{max}$, pois é um melhor parâmetro caracterizador do método LAPW. Um aumento do R_α^{min} da esfera nuclear permite reduzir K_{max} , mantendo a mesma precisão do cálculo. Quanto maior R_α^{min} , e menor K_{max} , menor será o tempo de computação, pois K_{max} controla o tamanho da matriz secular, que se quer o menor possível. No entanto, o aumento excessivo de R_α^{min} pode conduzir a um afastamento exagerado do núcleo, onde os harmónicos esféricos deixam de ser funções de onda apropriadas. Encontrar o melhor $R_\alpha^{min} K_{max}$ constitui uma etapa preponderante pois este deverá ser suficientemente grande de forma a permitir resultados precisos mas não demasiado que implique um elevado tempo de computação.

A base de funções LAPW revela-se, por vezes, ineficiente, quando o estado a calcular resulta de uma mistura de estado de core e estados de valência, por exemplo, estados com o mesmo l mas diferente n . Nesta situação, é necessário adicionar informação complementar ao conjunto de funções LAPW, isto é, mais funções de base designadas orbitais locais (LO) [49]:

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \notin S_\alpha \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}'), & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 4.24$$

As orbitais locais são específicas para a esfera nuclear de cada átomo, sendo nulas na região intersticial. Mais uma vez, impondo a condição de continuidade da função de onda na fronteira da esfera nuclear, determinam-se os valores de A , B e C . A introdução das funções orbitais locais traduz-se num aumento de precisão significativo, que, apesar do consequente aumento do tempo de computação, é efectivamente vantajoso.

O método APW pode também recorrer a orbitais locais para superar a dificuldade associada à utilização deste método e que foi anteriormente identificada. No entanto, as orbitais locais empregues na aproximação APW são diferentes das usadas na LAPW. As funções de base APW+IO, para um conjunto de energias $E_{1,l}^\alpha$ fixo, estão definidas da seguinte forma [49], [53]:

$$\Phi_K^k = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(k+K) \cdot r}, & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(\mathbf{r}', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}'), & \mathbf{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad 4.25$$

Na situação em que o número de funções de base exigido, quando se utiliza a aproximação LAPW, é muito elevado, resultando num K_{max} também elevado, recorre-se à aproximação APW+IO para o tratamento dos estados mais próximos do núcleo e à aproximação LAPW para os outros estados, permitindo assim manter o valor de $R_\alpha^{min} K_{max}$ baixo.

4.8 CÁLCULO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO

O gradiente de campo elétrico, EFG, pode ser obtido recorrendo ao cálculo *ab initio* partindo das equações de Kohn-Sham, usando os métodos LAPW e APW+IO e as aproximações LSDA ou GGA. [49], [53]. A componente principal do EFG, V_{zz} , pode ser determinada, a partir da densidade $\rho(\mathbf{r})$, por [53]:

$$V_{zz} = \int \rho(\mathbf{r}) \frac{2P_2(\cos\vartheta)}{r^3} d\mathbf{r} \quad 4.25$$

em que P_2 é o polinómio de Legendre de ordem 2 definido por:

$$P_2(x) = \frac{1}{2} (3x^2 - 1) \quad 4.26$$

Nos resultados que se seguem, a sigla EFG pretende designar normalmente a sua componente principal V_{zz} .

4.9 SIMULAÇÃO RECORRENDO AO SOFTWARE WIEN2K

O cálculo *ab initio*, que constitui um dos objectivos fulcrais do presente trabalho, foi realizado com recurso ao programa computacional *Wien2k*®, desenvolvido na Universidade Tecnológica de Viena por P. Blaha e K. Schwarz *et al.* Efectivamente, o *Wien2k* representa um software com grande aplicação no cálculo de estruturas electrónicas, que utiliza o método autoconsistente *LAPW* para resolver as equações de K-S.

As simulações realizadas incidiram no estudo do sistema BTO, incluindo o cálculo de parâmetros estruturais e electrónicos, gradiente de campo elétrico, campo magnético hiperfino e energia total do sistema, nas suas diferentes fases estruturais. A análise dos parâmetros referidos em função da variação do volume da célula unitária e do deslocamento das posições atómicas foi também efectuada, assim como a influência da relaxação do sistema baseada na minimização das forças interatómicas. A modelização de novos sistemas baseados na incorporação de outros iões na estrutura do BTO, para supercélulas de diferentes dimensões, foi também realizada.

Nas subsecções seguintes estão apresentados os principais resultados obtidos, assim como alguns detalhes relacionados com o processo de adaptação e aprendizagem do software que constitui informação útil para futuros utilizadores.

4.9.1 EXECUÇÃO DO SOFTWARE WIEN2K®

O software *Wien2k*® apresenta um interface gráfico que facilita a sua utilização tornando o programa mais *user-friendly*, no entanto, a sua execução a partir da linha de comandos é, regra geral, mais rápida. O programa, escrito em linguagem *Fortran*, corre no sistema operativo LINUX, com um compilador Fortran.

O Wien2k é iniciado em *StructGen* com a introdução dos átomos e parâmetros de estrutura do material que se pretende estudar, nomeadamente o grupo espacial de simetria (de acordo com a definição de *Bilbao Cryst Server*), parâmetros de rede e ângulos entre eixos principais, posições atómicas na célula unitária e o RMT (*muffin-tin radius*) para cada átomo. A informação introduzida nesta primeira etapa é guardada num ficheiro com a extensão *.struct*. É possível pré-visualizar a célula unitária através de *ViewStructure*.

Posteriormente é efectuada a execução do cálculo inicial, a partir da opção *InitializeCalc*, etapa auxiliar responsável por gerar alguns ficheiros indispensáveis ao cálculo principal. Os processos executados nesta fase estão apresentados na *tabela 4.1* [54].

Processo	Descrição
x nn	Confirma, para cada átomo da estrutura, os primeiros vizinhos e determina as respectivas distâncias bem como o RMT, isto é a percentagem de redução do raio da esfera nuclear (<i>muffin-tin radius</i>). Verifica possíveis sobreposições entre as esferas atómicas impedindo que ciclo prossiga se tal acontecer. Gera os coeficientes harmónicos de expansão da rede cristalina e as matrizes de rotação local de cada átomo.
x sgroup	Determina o grupo pontual e espacial da estrutura.
x symmetry	Cria todas as operações de simetria do grupo espacial que descreve a estrutura e calcula os átomos não equivalentes bem como o respectivo grupo pontual.
x lstart	Determina as densidades atómicas e quais as orbitais que são incluídas no cálculo da estrutura de bandas.
x kgen	Gera o número de pontos pretendidos na zona de Brillouin (k-points).
x dstart	Produz a densidade que será utilizada no início do ciclo autoconsistente (SCF).

Tabela 4.1 - Processos executados na fase de inicialização no Wien2K®.

Todos os ficheiros que resultam desta fase são automaticamente guardados no diretório onde o programa está a ser executado e apresentados em formato de texto, podendo ser editados ou apenas visualizados antes de prosseguir para a etapa seguinte. Os dados são expressos nas unidades atómicas *raio de Bohr* ($r_{Bohr} = 0.529\text{\AA}$) para distâncias e em *Rydberg* ($R_y = 13.6\text{eV}$) para a energia.

A etapa principal de um cálculo realizado no Wien2k está associada ao ciclo autoconsistente que contempla a execução de um determinado número de ciclos, que varia consoante a complexidade do cálculo, até à obtenção dos resultados pretendidos. O programa principal é iniciado em *runSCF* e as condições de convergência, impostas previamente, são baseadas na energia total do sistema (*ec*), nas forças interatómicas (*fc*) ou nas distâncias entre cargas (*cc*). Esta etapa inclui as seguintes operações [54]:

LAPW0: gera o potencial com base na densidade de carga inicial;

LAPW1: determina as funções próprias e valores próprios associados às bandas de valência;

LAPW2: calcula a densidade de carga da banda de valência a partir dos valores próprios;

CORE: determina os estados associados à esfera nuclear bem como a densidade de carga;

MIXER: sobrepõe as densidades de core e valência na densidade total e combina a resultante com as densidades obtidas nos ciclos anteriores, de forma a facilitar a convergência.

Alguns parâmetros de entrada, tais como o número de pontos na zona de Brillouin (*k-points*), percentagem de redução do raio da esfera nuclear (*RMT*) e número de ondas planas (*PW*) utilizadas, definem a precisão do cálculo e o tempo de computação exigido. A determinação dos valores óptimos, que representem um balanço satisfatório entre o tempo de cálculo e precisão, foi uma das etapas iniciais deste trabalho, por forma a perceber a influência destes *inputs* nos parâmetros estruturais e electrónicos a calcular. O gráfico

Sistema BTO na fase tetragonal	
Principais Parâmetros	
$a = b$	$7.543790 r_B$
c	$7.626938 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
Nº O.P.	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.2 - Parâmetros de entrada usados no cálculo apresentado na figura 4.2.

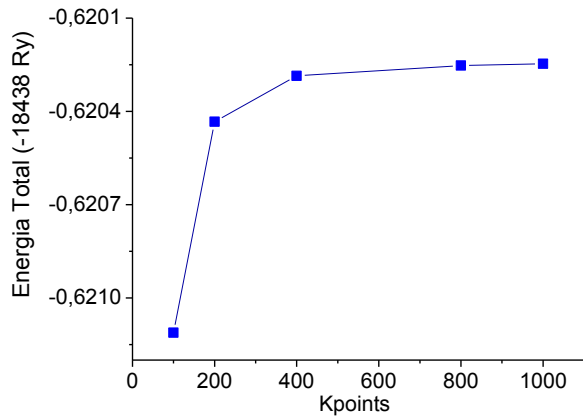


Fig. 4.2 - Energia total do sistema BTO, na fase tetragonal, em função do número de k -points usados na aproximação.

da figura 4.2 mostra a convergência da energia total do sistema BTO quando se consideram diferentes pontos na zona de Brillouin. O gráfico permite constatar que acima de 200 k -points a energia total converge satisfatoriamente, a menos de 1×10^{-8} .

O estudo da influência do número de ondas planas utilizadas no cálculo encontra-se apresentado no gráfico da figura 4.3. É possível verificar a convergência da energia total quando o número de PW é superior a 6. Note-se que o exemplo apresentado, para o titanato de bário na fase cúbica, representa um sistema bastante simples cujo tempo de computação não excede 25 minutos, usando um processador AMD TurionX2 TL-60/2Ghz, no entanto, permite verificar o comportamento exponencial do tempo de cálculo com o número de ondas planas, pelo que, para sistemas mais complexos o tempo de computação torna-se elevado quando se consideram mais de 7 PW . Desta forma, todos os cálculos que se seguem consideram um número de PW compreendido entre 6 e 8, otimizado para cada caso em particular tendo por base o tempo despendido e a convergência do cálculo. Importa referir que em cálculos que exigiram maior capacidade de processamento foi utilizado o *cluster de computadores Flamingo*, do CICECO.

Sistema BTO na fase cúbica	
Principais Parâmetros	
$a = b = c$	$7.55891 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
k-points	200
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.3 - Parâmetros de entrada usados no cálculo apresentado na figura 4.3.

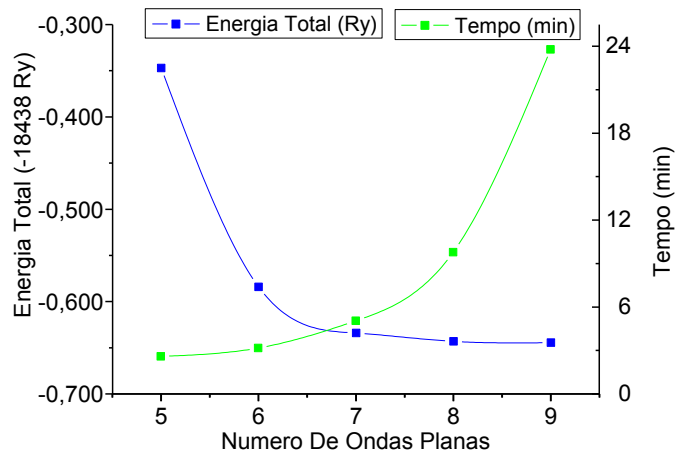


Fig. 4.3- Energia total do sistema BTO na fase cúbica e tempo de computação em função do número de PW usadas na aproximação.

4.9.2 ESTUDO DO BTO NA FASE CÚBICA

Tal como já mencionado na secção 3, acima de T_c a estrutura do titanato de bário é cúbica. Partindo das posições atômicas e dos parâmetros de rede experimentais característicos desta fase, extraídos de [39], procedeu-se à determinação do gradiente de campo elétrico nos diferentes sítios atômicos, do parâmetro de assimetria e da energia total do sistema. O resultado do cálculo encontra-se apresentado na tabela 4.4b.

Sistema BTO na fase cúbica	
Parâmetros de entrada	
$a = b = c$	$7.55891 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
k-points	200
PW	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.4 a) Parâmetros de entrada usados no cálculo do BTO na fase cúbica.

Íão	1 (Ba)	2(Ti)	3(O)
Posições	(0.000; 0.000; 0.000)	(0.500; 0.500; 0.500)	(0.500; 0.500; 0.000)
$V_{zz}(V/m^2)$	0	0	2.0958×10^{21}
η	0		
Energia total (Ry)	-18438.6349		

Tabela 4.4 b) Resultado do V_{zz} , parâmetro η e energia total do sistema, para o BTO na fase cúbica.

A análise dos resultados obtidos permite constatar que apenas no lugar do oxigénio o gradiente de campo elétrico é diferente de zero, sendo, no entanto, o parâmetro de assimetria, η , zero em todos os lugares. A razão pela qual o EFG no sítio do oxigénio é diferente de zero, apesar da célula unitária ser cúbica, prende-se com o facto de neste sítio a simetria ser tetragonal. Esta constatação, recorrendo a cálculos de primeiros princípios, foi pela primeira vez mostrada por R. Blinc [56]. O autor determinou o EFG no $BaTiO_3$ na fase cúbica, no sítio do oxigénio, recorrendo ao método LAPW, e o valor alcançado foi $V_{zz} = -2.35 \times 10^{21} V/m^2$. Por outro lado, Katrin Koch [57] determinou valores situados entre $V_{zz} = 1 \times 10^{21} V/m^2$ e $V_{zz} = 2.25 \times 10^{21} V/m^2$, tendo verificado que a diferença de sinal nos resultados do V_{zz} deve estar associada à definição do EFG nos métodos de cálculo utilizados. Esta situação foi igualmente verificada por J.N. Gonçalves usando os softwares *Wien2k* e *VASP*. O valor do V_{zz} no O calculado e apresentado na *tabela 4.4b* é da ordem de grandeza dos valores determinados nas referências [56] e [57].

Na *figura 4.4* está apresentado o gráfico relativo à distribuição de carga na célula unitária de BTO, calculada em três planos distintos. De acordo com a *figura 4.4*, é possível perceber a organização das cargas em torno dos íões da célula unitária e a existência de electrões partilhados entre íões. A partilha de electrões ocorre essencialmente entre o catião Ti^{4+} e os e os aniões O^{2-} que constituem o octaedro, como mostram os planos da *figura 4.4b* e *figura 4.4c*, onde se observa a sobreposição de regiões identificadas com cor verde, com uma densidade de carga de $0.0460 e/u.a.^3$.

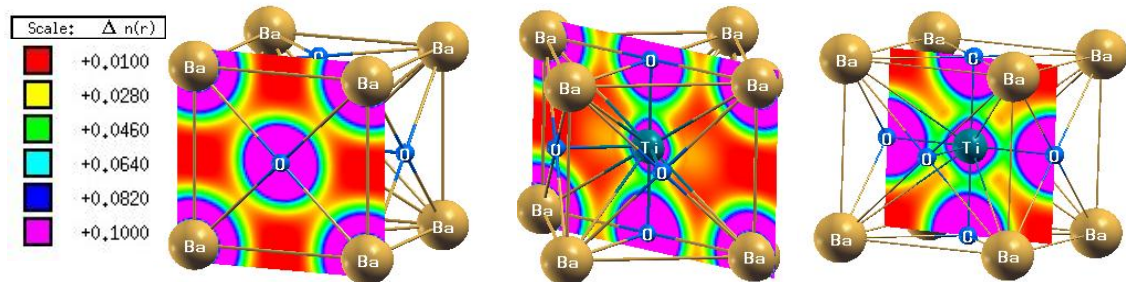


Fig. 4.4 - Distribuição de carga na célula unitária cúbica, do sistema BTO, em planos distintos: em a) numa das faces do cubo formada pelos íões Ba , O e Ba ; em b) segundo o plano diagonal do cubo formado pelos íões Ba , O e Ti ; em c) num plano paralelo ao plano definido em a) que intercepta os íões O e Ti . A legenda apresentada associa uma cor a uma densidade de carga particular, expressa em $e/u.a.^3$. Note-se a partilha de electrões entre o íão de Ti^{3+} e os aniões oxigénios, evidenciada pela sobreposição de regiões a verde.

Posteriormente, procedeu-se ao estudo da variação da energia total do sistema e do EFG na posição do oxigénio em função da variação do parâmetro de rede a , matendo a condição $a = b = c$ que define a célula cúbica e fixando as posições atómicas relativas iniciais. A alteração dos parâmetros de rede conduz a variações relativas do volume da célula unitária de -5% até 5% . De acordo com os gráficos da *figura 4.5*, relativos aos resultados do referido cálculo, é possível verificar o comportamento aproximadamente parabólico da energia total com a compressão/expansão isotrópica da célula. O mínimo da energia é

alcançado quando o volume da célula unitária é superior ao volume original em 2%. Os parâmetros de rede correspondentes encontram-se indicados na *figura 4.5a*. Pela análise do gráfico da *figura 4.5b* é possível constatar que o EFG no sítio do oxigénio aumenta linearmente com o aumento do volume da célula unitária. Este comportamento do EFG com a variação do volume está em concordância com os resultados apresentados em [57], que mostrou o aumento do EFG com a expansão da célula unitária associada ao aumento do parâmetro de rede a . Na situação em que o mínimo de energia é alcançado o EFG é aproximadamente $2.2 \times 10^{21} \text{V/m}^2$. Uma análise mais cuidada permite verificar que a variação relativa $(V_0/V_{zz})(\partial V_{zz}/\partial V) \approx 4$ pelo que $(a_0/V_{zz})(\partial V_{zz}/\partial a) \approx 13$. Refira-se ainda que o gradiente de campo elétrico calculado nos outros átomos se mantém igual a zero, quando se efetua a variação da constante de rede a , assim como o parâmetro de assimetria η .

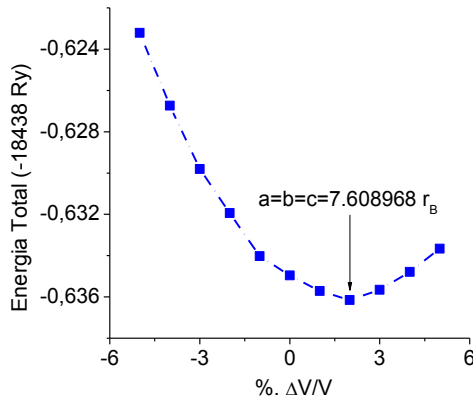


Fig. 4.5 a) Energia total do sistema BTO na fase cúbica, em função da variação do volume da célula unitária. O mínimo da energia do total é atingido para $\Delta V/V = 2\%$.

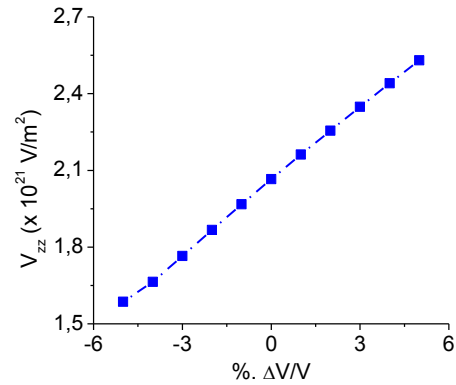


Fig. 4.5 b) V_{zz} na posição do O, para o sistema BTO na fase cúbica, em função da variação do volume da célula unitária.

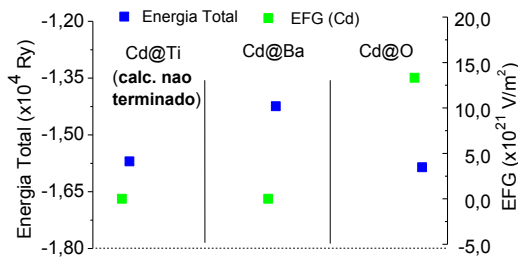


Fig. 4.6 - Substituição de um átomo de cádmio numa supercélula $1 \times 1 \times 2$ de BTO. A figura apresenta os valores da energia total do sistema e EFG calculado no Cd, quando se substitui um Cd na posição do Ti (Cd@Ti), Ba (Cd@Ba), e O (Cd@O).

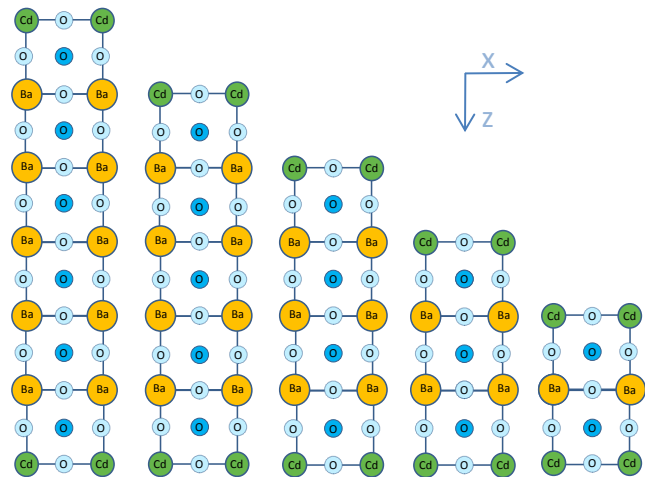


Fig. 4.7 - Supercélulas, com Cd@Ba , cuja dimensão relativamente à célula unitária de BTO apenas aumenta segundo o eixo z . Nas direcções x e y repete-se a estrutura original do BTO. Da esquerda para a direita, estão apresentadas as supercélulas $1 \times 1 \times 6$, $1 \times 1 \times 5$, $1 \times 1 \times 4$, $1 \times 1 \times 3$ e $1 \times 1 \times 2$.

O estudo, representado pela *figura 4.6*, teve por objectivo perceber a posição ocupada pelo cádmio substituído na estrutura do BTO, isto é, se a substituição por este átomo não pertencente à estrutura original é mais estável no lugar do Ba, Ti ou O. A escolha do cádmio deve-se ao facto de este ser um dos

isótopos radioativos usados como sonda local na técnica PAC, que será abordada no capítulo 5. A figura 4.6 mostra a energia total do sistema e o EFG na posição do Cd , quando este substitui um Ba , Ti ou O num supercélula de dimensão $1 \times 1 \times 2$. Refira-se que quando se efetuou a substituição do Cd no lugar do Ti não foi possível alcançar as condições de convergência impostas, não tendo este cálculo terminado, pelo que se prevê uma baixa probabilidade de o Cd ocupar esta posição. Por outro lado, atendendo a razões de equilíbrio de carga elétrica do sistema, é também pouco provável que o catião Cd^{2+} substitua o anião O^{2-} . Contudo, para esta situação com o Cd^{2+} no lugar de um oxigénio, surpreendentemente a energia total do sistema apresenta o menor valor das três substituições estudadas. Note-se ainda que, para esta substituição em particular, o EFG medido no Cd aumenta uma ordem de grandeza relativamente ao BTO original. De acordo com estudos realizados por Marc Dietrich et al [59], recorrendo ao cálculo *ab initio*, a incorporação do Cd no $BaTiO_3$ pode ocorrer substitucionalmente tanto no sítio do Ba como no Ti , no entanto, segundo os cálculos realizados no presente trabalho, uma vez não se verificou a convergência do cálculo para a substituição do Cd no Ti esta hipótese não foi continuada, pelo que se constata que a hipótese de o Cd^{2+} , quando implantado no sistema BTO, ocupar a posição do Ba^{2+} é a mais provável. Foi realizado o estudo da substituição, nos lugares do Ba e O , pelo Cd em supercélulas de BTO. As supercélulas são obtidas a partir da célula unitária original, aumentando o seu tamanho numa direção específica. O aumento da dimensão da supercélula foi realizado segundo a direção do eixo z . Deste modo, a figura 4.7 mostra a projeção no plano xz das 5 diferentes supercélulas geradas, para o caso particular do Cd na posição do Ba ($Cd@Ba$). Dadas as condições de periodicidade assumidas no cálculo, estes sistemas são compostos estratificados $(CdTiO_3) \cdot (BaTiO_3)_{n-1}$, em que n é a dimensão da supercélula segundo z . O processo de geração das supercélulas para a substituição do Cd na posição do O é análogo ($Cd@O$). O cálculo realizado em supercélulas permitiu estudar o EFG no Cd com o aumento da dimensão da supercélula assim como a variação do EFG no O em função da distância ao cádmio. Os gráficos da figura 4.8 representam os resultados deste cálculo. Pela análise do gráfico da figura 4.8a é possível verificar que o EFG medido no Cd , quando este ocupa um lugar do O , é 3 ordens de grandeza superior ao EFG do Cd na posição do Ba . No entanto, em ambos os casos, o valor de EFG no sítio do Cd não sofre uma variação significativa com o aumento da dimensão da supercélula. No gráfico da figura 4.8b, relativo ao EFG medido no O em função da distância ao Cd , na supercélula onde o cádmio ocupa o lugar do bário, é possível verificar a estabilidade deste valor, não se registando uma variação considerável com a distância ao Cd . No entanto, em supercélulas com o Cd na posição de um oxigénio regista-se uma diminuição abrupta do EFG medido no O quando a distância ao cádmio se torna superior a $\sim 4\text{\AA}$, o equivalente a uma célula unitária de BTO. Seria útil um estudo semelhante para a substituição do Cd no sítio do Ti no entanto, nunca foi alcançada a convergência para sistemas em que esta substituição foi efectuada.

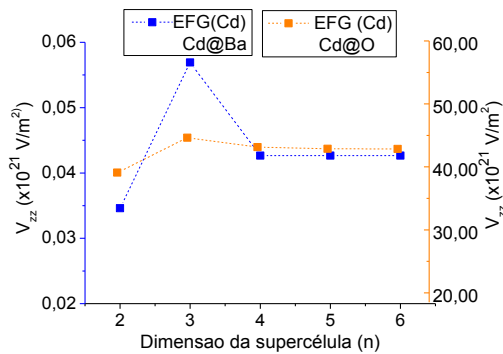


Fig. 4.8 a) V_{zz} no Cd em função da dimensão da supercélula para $Cd@O$ (a laranja) e $Cd@Ba$ (a azul).

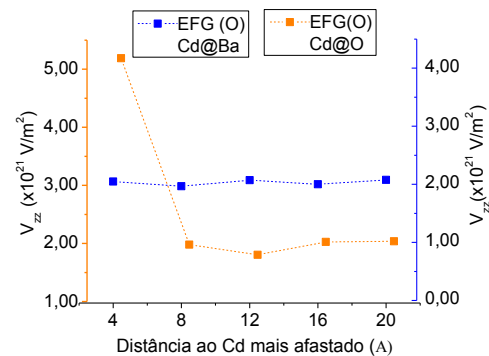


Fig. 4.8 b) V_{zz} em função da distância ao Cd , para supercélulas com $Cd@Ba$ (a azul) ou $Cd@O$ (a laranja).

Para relacionar com estudos de propriedades hiperfinas, em que a sonda se encontra diluída com baixa concentração, será também apresentado o estudo da diluição em volume do íon Cd no BTO. Contudo estes resultados apenas serão apresentados no final da secção 4.9.3.

4.9.3 ESTUDO DO BTO NA FASE TETRAGONAL

De acordo com a informação da secção 3 e segundo a referência [39], à temperatura $T = 290K$ o titanato de bário possui uma estrutura tetragonal, pertencente ao grupo espacial $P4mm$ com parâmetros de rede $a = b = 3.992\text{\AA}$ e $c = 4.036\text{\AA}$. Os resultados exibidos nas tabelas 4.5a e 4.5b dizem respeito ao cálculo efectuado para o titanato de bário com os parâmetros de rede desta fase estrutural, mantendo as posições atómicas relativas da fase cúbica paraelétrica, isto é, sem distorções locais que originam polarização elétrica. Na fase tetragonal regista-se o aparecimento de um gradiente de campo elétrico nas posições do Ba e do Ti , o que não acontecia na fase cúbica. Por outro lado, uma vez que a célula não tem simetria cúbica os oxigénios deixam de ser todos equivalentes, isto é, os 4 oxigénios localizados segundo o plano xy que contém o Ti formam um conjunto de átomos equivalentes cujo $EFG = 1.83649 \times 10^{21} V/m^2$. O outro conjunto de oxigénios equivalentes é definido pelos 2 restantes, localizados a $z = 0$ e $z = 1$, para os quais se tem $EFG = 2.38049 \times 10^{21} V/m^2$. Verifica-se ainda que o parâmetro de assimetria, η_3 , associado aos quatro oxigénios localizados no plano do íon Ti , é diferente de zero, ao contrário do que sucedia na fase cúbica.

Sistema BTO na fase tetragonal	
Parâmetros de entrada	
$a = b$	$7.54379 r_B$
c	$7.62694 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
k-points	200
PW	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.5 a) Parâmetros de entrada usados no cálculo, com o BTO na fase tetragonal, mantendo os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica.

Íon	1 (Ba)	2 (Ti)	3 (O)	4 (O)
Posições	(0.000; 0.000; 0.000)	(0.500; 0.500; 0.500)	(0.500; 0.000; 0.500) (0.000; 0.500; 0.500)	(0.500; 0.500; 0.000)
V_{zz} (V/m^2)	1.8709×10^{20}	9.5089×10^{20}	1.83649×10^{21}	2.38049×10^{21}
η	0	0	0.19843	0
Energia total (Ry)	-18438.6204			

Tabela 4.5 b) Resultado do V_{zz} , parâmetro η e energia total do sistema, para o BTO na fase tetragonal, mantendo os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica.

Sistema BTO na fase tetragonal	
Parâmetros de entrada	
$a = b$	$7.54379 r_B$
c	$7.62694 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
k-points	200
PW	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.6 a) Parâmetros de entrada usados no cálculo, com o sistema BTO na fase tetragonal, com os átomos nas posições relativas da fase ferroelétrica.

Íon	1 (Ba)	2 (Ti)	3 (O)	4 (O)
Posições	(0.000; 0.000; 0.000)	(0.500; 0.500; 0.522)	(0.500; 0.500; 0.025)	(0.500; 0.000; 0.488) (0.000; 0.500; 0.488)
V_{zz} (V/m^2)	1.747×10^{19}	6.4169×10^{20}	2.31788×10^{21}	1.92017×10^{21}
η	0	0	0	0.13474
Energia total (Ry)	- 18438.6321			

Tabela 4.6 b) Resultados relativos ao cálculo do V_{zz} , η e energia total do sistema BTO na fase tetragonal, com os átomos nas posições relativas da fase ferroelétrica.

O cálculo anterior foi repetido usando as mesmas constantes de rede, no entanto, considerando a alteração das posições atómicas, substituídas pelas posições relativas da fase ferroelétrica obtidas experimentalmente à temperatura de $290K$, de acordo com [39]. Os resultados obtidos, apresentados na

tabela 4.6b, permitem verificar as alterações relativamente ao cálculo mantendo os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica.

De forma semelhante ao que foi realizado na fase cúbica, efetuou-se o cálculo que permitiu determinar a distribuição de carga na célula unitária da fase tetragonal, segundo diferentes planos, para as duas situações apresentadas nas tabelas 4.5 e 4.6. A figura 4.9 diz respeito à informação obtida no cálculo referido. Uma análise minuciosa da distribuição de carga na célula unitária permite constatar que as linhas de igual densidade de carga, para as duas situações representadas na figura 4.9a e 4.9b, junto ao ião Ti^{3+} apresentam diferentes padrões de distribuição. Contudo, as figuras relativas à distribuição de carga não são conclusivas de forma que permitam retirar ilações quanto às diferenças do EFG, na região do octaedro, da fase paraelétrica relativamente à fase ferroelétrica. A representação da diferença das duas distribuições de carga apresentadas talvez forneça uma informação mais conclusiva.

As duas situações anteriormente abordadas, correspondentes a posições atômicas diferentes da fase tetragonal do BTO, foram analisadas em maior detalhe através do estudo da energia total do sistema e do EFG no oxigénio, em função da variação do volume da célula unitária. Os gráficos da figura 4.10 e da figura 4.11 permitem verificar que o comportamento das grandezas estudadas, em função das variações de volume associadas a alteração parâmetros de estrutura, a e c , da célula unitária, é semelhante nas duas situações. Refira-se que, de acordo com o espectável, a energia total do sistema atinge um valor menor na situação em que os átomos estão nas posições características da fase ferroelétrica.

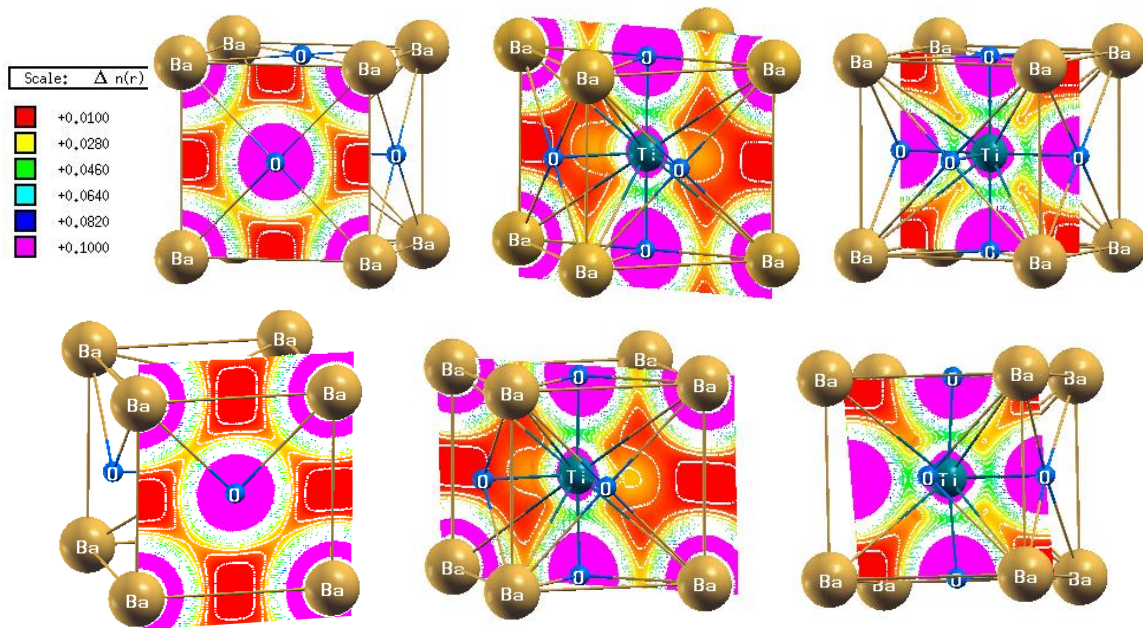


Fig. 4.9 - Distribuição de carga na célula unitária tetragonal, do sistema BTO, a) com os átomos nas posições características da fase paraelétrica (3 figuras de cima) e b) com os átomos nas posições características da fase ferroelétrica (3 figuras de baixo). A distribuição de carga encontra-se representada segundo 3 planos distintos: numa das faces do cubo formada pelos iões Ba , O e Ba ; segundo o plano diagonal do cubo formado pelos iões Ba , O e Ti ; num plano, paralelo ao primeiro plano, que intercepta os iões O e Ti . A legenda apresentada associa uma cor a uma densidade de carga particular, expressa em $e/u. a^3$.

Os gráficos relativos à rede de pontos do EFG medido na posição do oxigénio em função do volume, para as duas situações analisadas, figura 4.10b e figura 4.11b, permitem definir os gradientes $(\partial V_{zz}/\partial a)$ e $(\partial V_{zz}/\partial c)$. Em ambos os casos se constata que $(\partial V_{zz}/\partial c) > (\partial V_{zz}/\partial a)$. Em particular, para a situação representada na figura 4.11b tem-se que $(c_0/V_{zz})(\partial V_{zz}/\partial c) \approx 88$ e $(a_0/V_{zz})(\partial V_{zz}/\partial a) \approx 18$, ou seja, a variação relativa do EFG com os parâmetros de rede a e c é maior na fase ferroelétrica que na fase cúbica apresentada na secção 4.9.2.

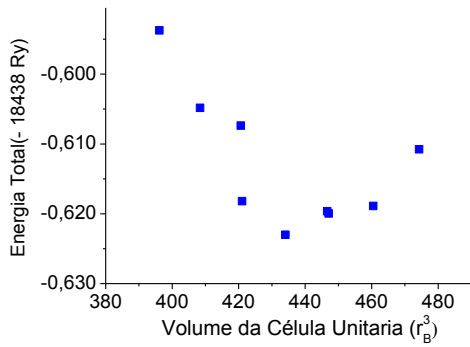


Fig. 4.10 a) Energia total do sistema em função do volume, com os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica. Não foi realizada a relaxação do sistema no cálculo da energia total e do EFG.

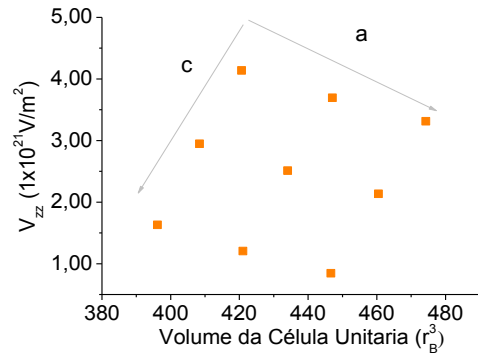


Fig. 4.10 b) Representação da rede de pontos do V_{zz} medido na posição do oxigênio, (40), em função do volume, com os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica.

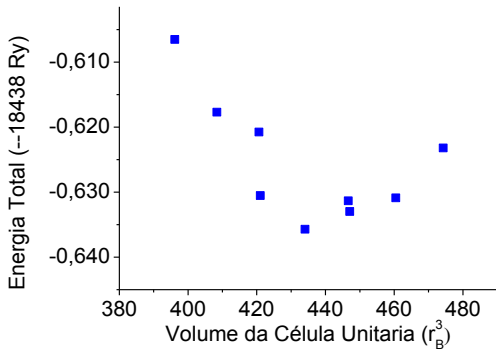


Fig. 4.11 Energia total do sistema em função do volume, com os átomos nas posições relativas da fase ferroelétrica. Não foi realizada a relaxação do sistema no cálculo da energia total e do V_{zz} .

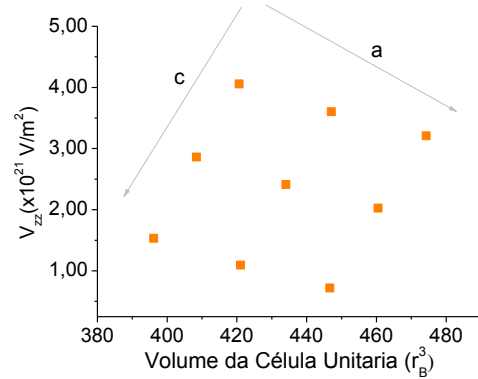
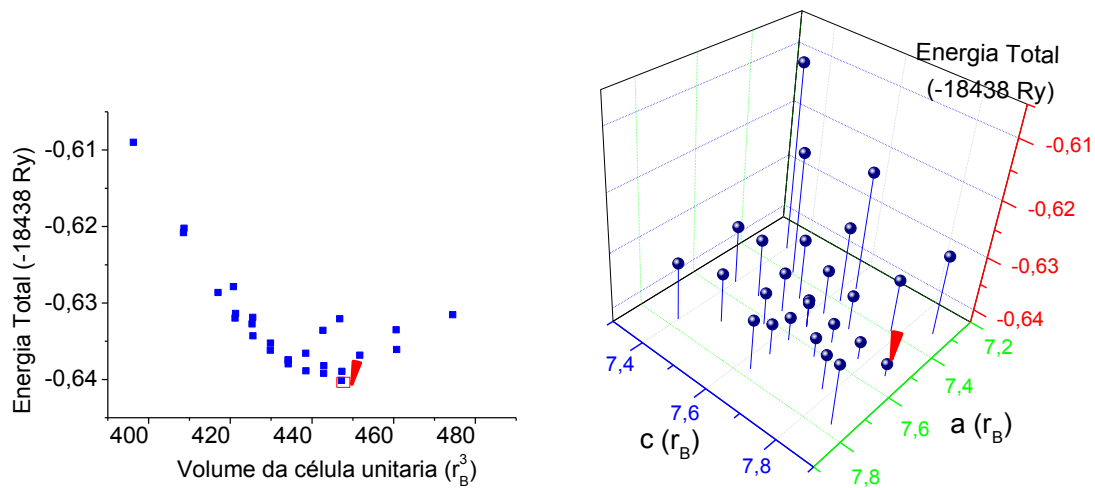


Fig. 4.11 b) Representação da rede de pontos do V_{zz} medido na posição do oxigênio, (30), em função do volume, com os átomos nas posições relativas da fase ferroelétrica.

Partindo da situação definida pelas posições atômicas da fase ferroelétrica, baseada nos valores extraídos da referência [39] obtidos experimentalmente à temperatura de 290K, repetiram-se os cálculos introduzindo variações de volume adicionais, impondo a condição de não exceder em 7% a variação dos parâmetros de rede. Para cada um dos resultados, representados por um conjunto de parâmetros de rede, foi realizado um cálculo suplementar baseado na relaxação do sistema. No processo de relaxação são introduzidas pequenas variações das posições atômicas de forma a encontrar os valores óptimos que minimizam as forças interatômicas. Os resultados obtidos, apresentados no gráfico da *figura 4.12*, permitem constatar que, comparativamente ao gráfico da *figura 4.11*, a energia do sistema baixou após ter sido efectuada a relaxação do sistema. O valor mínimo da energia total do sistema relaxado, cujos parâmetros redes são $(a, b, c) = (7,54474; 7,54474; 7,85672)r_B$, é de $E_{tot} = -18438,6401Ry$, inferior ao mínimo da energia do sistema sem relaxação, de acordo com a expectativa.

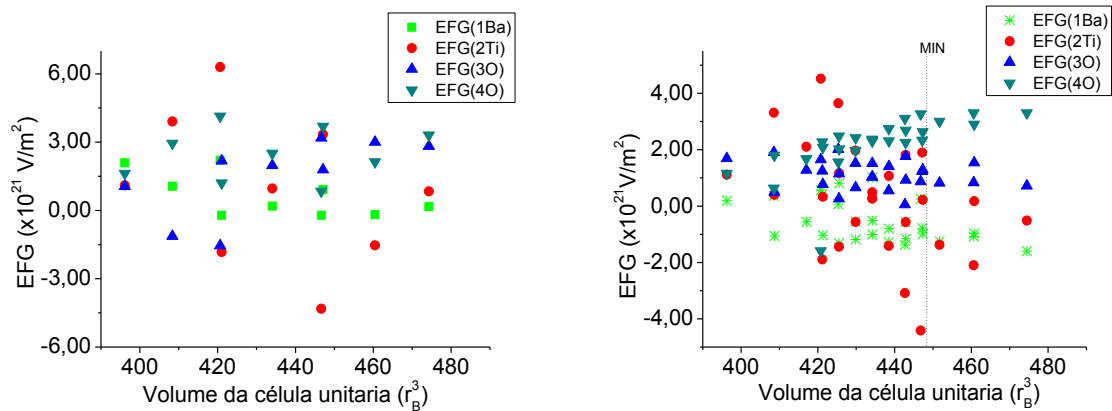
O gráfico da *figura 4.12b* constitui uma representação a 3 dimensões da energia em função dos parâmetros de rede, a e c , que são as variáveis do cálculo. Este gráfico permite uma melhor percepção do modo como a energia varia com estes parâmetros. Na *tabela 4.7* estão as posições atômicas relativas correspondentes ao mínimo de energia obtido, assim como o EFG medido nos diferentes iões e o parâmetro de assimetria.



lão	1 (Ba)	2(Ti)	3(O)	4(O)
Posição	(0.000; 0.000; 0.010)	(0.500; 0.500; 0.527)	(0.500; 0.500; 0.967)	(0.500; 0.000; 0.484) (0.000; 0.500; 0.484)
V_{zz} (V/m^2)	-7.8086×10^{20}	1.8989×10^{21}	1.2365×10^{21}	2.3979×10^{21}
η	0.0000	0.0000	0.0000	0.4418
Energia total (Ry)	$-18438,6401$			

Tabela 4.7 - Posições atômicas relativas, V_{zz} , parâmetro de assimetria e energia total, quando o valor de energia total do sistema na fase tetragonal é mínimo.

Ignorando o sinal do V_{zz} relativo aos resultados apresentados na *tabela 4.7*, obtidos a partir da relaxação da fase FE, uma análise comparativa com valores determinados experimentalmente recorrendo a medidas de NMR por T.J. Bastow [58] permite verificar que, à exceção do valor do EFG no *Ti*, os valores teóricos e experimentais são da mesma ordem de grandeza. Refira-se que o EFG no *Ti*, determinado neste trabalho, é uma ordem de grandeza superior ao valor experimental de [58]. Note-se que os valores experimentais apresentam maior concordância com os valores apresentados na *tabela 4.6b*, relativos ao cálculo do sistema BTO na fase tetragonal, com os átomos nas posições experimentais relativas da fase ferroelétrica.



Nas *figuras 4.13* estão apresentados os gráficos relativos à variação do EFG, medido nas quatro posições atômicas distintas, em função do volume, para a fase tetragonal, com os átomos nas posições relativas da fase paraelétrica, *figura 4.13a*, e com os átomos nas posições relativas da fase ferroelétrica após a relaxação do sistema, *figura 4.13b*. A análise das representações gráficas permite verificar que o EFG do *Ti* é mais sensível à variação do volume.

Numa etapa posterior, procedeu-se ao estudo dos sistemas estratificados do tipo $(XTiO_3) \cdot (BaTiO_3)_{n-1}$ e $(BaZrO_3) \cdot (BaTiO_3)_{n-1}$, construídos a partir dos parâmetros estruturais característicos do BTO na fase tetragonal, com $X = Cd$ e Hg e $Z = Fe$. Estes sistemas representam a situação física correspondente ao crescimento epitaxial de uma camada de $(XTiO_3)$ sobre n camadas do material $BaTiO_3$. Justifica-se a escolha dos dois primeiros átomos usados na substituição, $X = Cd$ e Hg , pelo facto de serem isótopos radioativos utilizados como sondas locais na técnica de microscopia nuclear PAC e desta forma permitir a comparação com possíveis resultados experimentais. De modo análogo, o Fe é a sonda local usada em *espectroscopia Mössbauer*, apresentando por isso um interesse acrescido. Estes sistemas são obtidos gerando as supercélulas pelo processo anterior, ilustrado na *figura 4.7*, isto é, aumentando a dimensão n apenas na direção z .

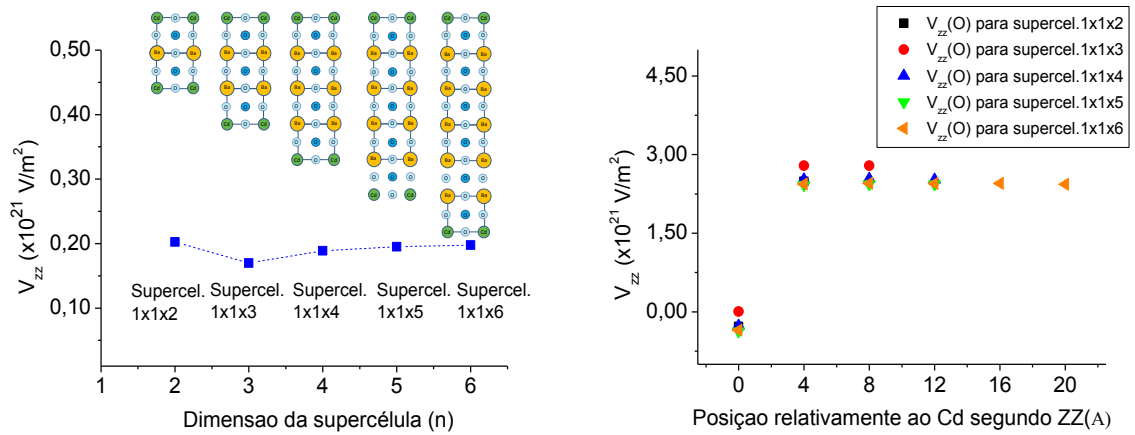


Fig. 4.14 a) Gráfico do V_{zz} no *Cd* em função da dimensão da supercélula, para supercélulas com *Cd@Ba*.

Fig. 4.14 b) Representação gráfica do V_{zz} medido no *O* em função da distância ao *Cd*, para supercélulas com *Cd@Ba*

Efetou-se a substituição do *Cd* no lugar do *Ba*, uma vez que, como já mencionado, parece ser o lugar mais provável para a substituição em causa. Desta forma, foram obtidas supercélulas de diferentes dimensões que tornaram possível o estudo do EFG no cádmio em função da dimensão n da supercélula. O estudo do EFG no oxigénio em função da distância ao cádmio foi também realizado. Na *figura 4.15* encontram-se os gráficos relativos a este cálculo.

Pela análise do gráfico da *figura 4.14a* é possível verificar que o valor de EFG, no *Cd*, não sofre uma variação significativa com o aumento da dimensão da supercélula, mantendo-se estável em torno do valor $1.90 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$. No entanto, comparando com o EFG do *Ba*, $-7.8086 \times 10^{20} \text{ V/m}^2$, apresentado na *tabela 4.7* referente ao sistema BTO na fase tetragonal relaxada, regista-se um afastamento relativamente a este valor, assim como a diferença de sinal. Analisando o gráfico relativo ao EFG no *O* em função da distância ao *Cd*, *figura 4.14b*, constata-se que existe uma variação abrupta do EFG da primeira para a segunda posição. O facto de o oxigénio, que ocupa a primeira posição, estar entre dois átomos de *Cd* e os restantes não rodeados pelo *Cd* parece ser a justificação para esta descontinuidade. A partir da primeira posição, o valor EFG estabiliza em torno de um valor médio, $2.50 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$, não sendo sensível ao afastamento relativamente ao cádmio. Refira-se que este valor é da mesma ordem de grandeza do V_{zz} no *O* calculado na célula unitária tetragonal de $BaTiO_3$ com relaxação, apresentado na *tabela 4.7*. Constata-se

ainda que o EFG calculado nos oxigénios ao longo da supercélula, apresenta um comportamento semelhante para as diferentes supercélulas estudadas, ou seja é independente da dimensão da supercélula. Para a supercélula $1 \times 1 \times 3$, $(\text{CdTiO}_3) \cdot (\text{BaTiO}_3)_2$, efetuou-se o cálculo da distribuição de carga, figura 4.15, por forma a compreender a evolução relativamente à célula unitária tetragonal de BaTiO_3 .

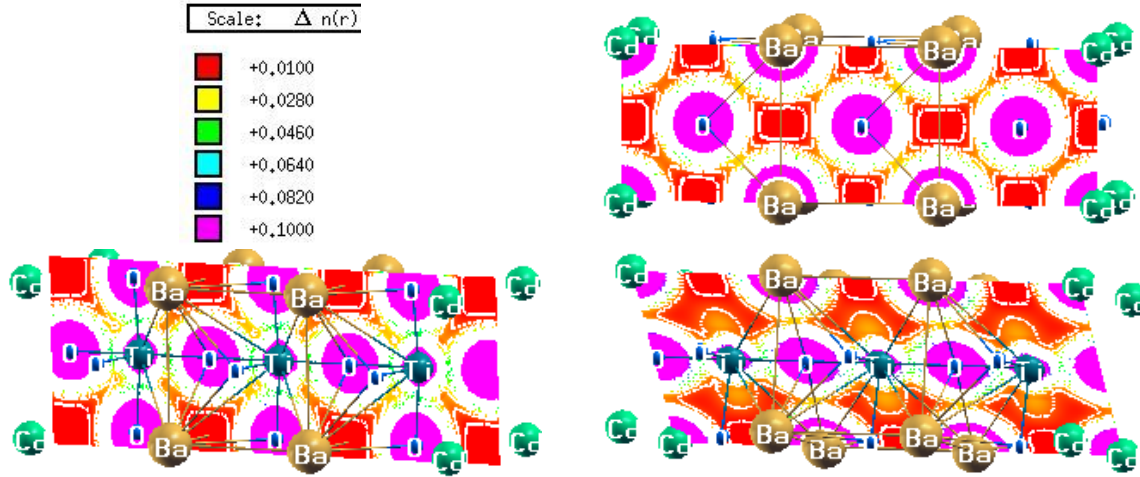


Fig. 4.15 - Distribuição de carga na supercélula de dimensão $1 \times 1 \times 3$, com o Cd@Ba , segundo três planos distintos: numa das faces da supercélula formada pelos iões Cd , O e Ba ; segundo um plano paralelo ao primeiro que intercepta os iões Ti e para um plano diagonal da supercélula.

Um estudo semelhante, baseado em sistemas deste tipo, foi realizado para supercélulas com Hg no lugar do Ba , como mostram os gráficos da figura 4.16. O argumento de que o Hg pertence ao mesmo grupo que o Cd justifica a substituição do Hg também no lugar do Ba . Analisando os resultados em causa é possível constatar o comportamento similar relativamente aos resultados da figura 4.14, isto é, o EFG no sítio do Hg mantém-se estável independentemente da dimensão da supercélula e o EFG no sítio do O estabiliza em torno de um valor médio, após a primeira posição.

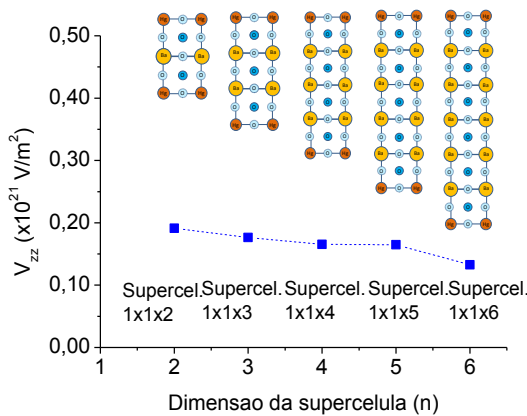


Fig. 4.16 a) Evolução do EFG no Hg em função do tamanho da supercélula, para Hg@Ba .

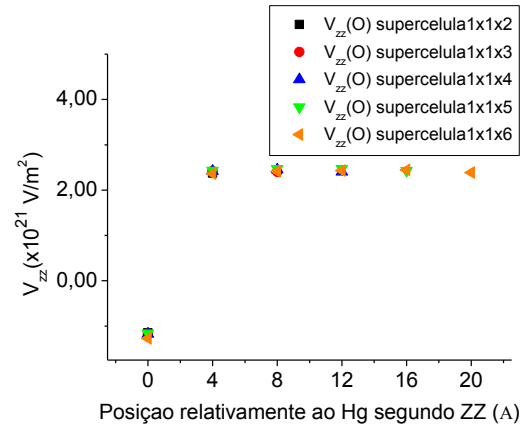


Fig. 4.16 b) Representação gráfica do EFG no O , em função da distância ao Hg , para supercélulas com Hg@Ba .

No caso particular da dopagem do BTO com átomos de ferro as simulações realizadas com Fe no sítio do Ba e Ti permitiram constatar que a substituição no Ti é a mais provável. Deste modo, os cálculos posteriormente efectuados consideram o Fe num sítio do Ti e gerando uma supercélula do tipo $(\text{BaFeO}_3)(\text{BaTiO}_3)_{n-1}$. A abordagem seguiu um modelo semelhante ao que foi feito para os casos das substituições já analisadas, relativas ao Cd@Ba e Hg@Ba , isto é, baseada na análise do EFG medido no Fe em função da dimensão das supercélulas geradas assim como do EFG medido no O em função da distância ao elemento incorporado na estrutura, neste caso o Fe .

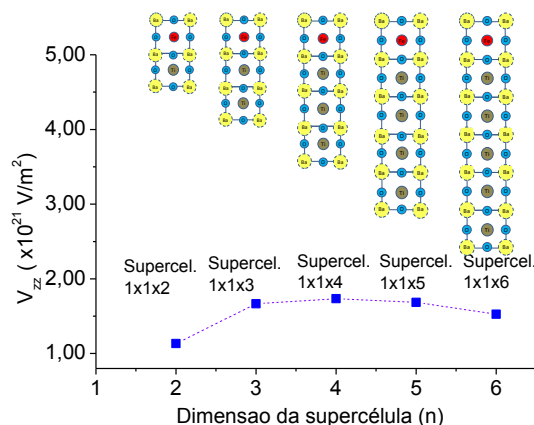


Fig. 4.17 a) Representação gráfica da evolução do EFG medido no *Fe*, quando este se encontra substituído num sítio do titânio, em função do tamanho da supercélula.

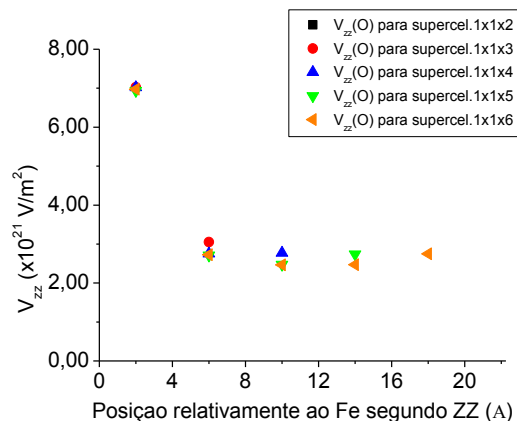


Fig. 4.17 b) Representação gráfica da evolução do EFG medido no *O* em função da distância ao *Fe*, para supercélulas com o ião *Fe* na posição do *Ti*.

A análise dos resultados para o EFG medido no *Fe*, figura 4.17a, permite constar que este não apresenta uma variação acentuada em função do tamanho da supercélula, convergindo para um valor em torno de $1.50 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ e $2.00 \times 10^{21} \text{V/m}^2$, quando a supercélula é superior a $1 \times 1 \times 2$. No caso particular da supercélula de menor dimensão ($1 \times 1 \times 2$) o valor do EFG é $1,13 \times 10^{21} \text{V/m}^2$, inferior a $1.50 \times 10^{21} \text{V/m}^2$. O gráfico do EFG no *O*, figura 4.17b, em função da distância ao *Fe*, regista a variação abrupta do EFG do primeiro para o segundo oxigénio, a partir do qual estabiliza entre $2.50 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ e $3.00 \times 10^{21} \text{V/m}^2$. De igual modo ao que sucedia nas substituições efectuadas anteriormente, verifica-se que o EFG no *O* ao longo da supercélula, apresenta um comportamento semelhante para as diferentes supercélulas estudadas, ou seja, é independente da dimensão da supercélula em causa.

As simulações em sistemas da forma $(\text{BaFeO}_3)(\text{BaTiO}_3)_{n-1}$, com a substituição do *Fe* no sítio do *Ti* em supercélulas com diferentes dimensões, incluíram o estudo do campo magnético hiperfino (HFF), admitindo o sistema no estado ferromagnético. Desta forma, analisou-se a variação do HFF, medido no ferro, em função da dimensão da supercélula. A figura 4.18 mostra o resultado do cálculo mencionado.

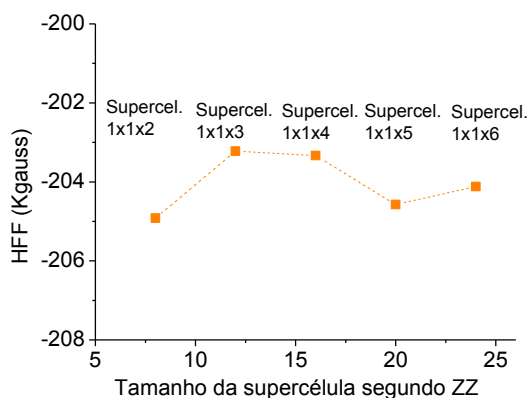


Fig. 4.18- Variação do HFF no *Fe*, para *Fe@Ti*, em função do tamanho da supercélula.

estrutura do BTO, substituindo o *Cd* num dos *Ba* da respectiva supercélula e a diluição do ião *Fe* efectuando sua substituição num sítio do *Ti*. Os parâmetros de estrutura correspondem aos do BTO na fase ferroelétrica, a $T=290\text{K}$, extraídos de [39]. O efeito de diluição foi estudado a partir de supercélulas de dimensão $1 \times 1 \times 1$, $1 \times 1 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 3$ e $2 \times 3 \times 3$. As supercélulas $1 \times 1 \times 1$ correspondem aos sistemas CdTiO_3 e BaFeO_3 , respectivamente. Os resultados obtidos, sem efectuar a relaxação do sistema, encontram-se

Pela análise do gráfico da figura 4.18 é possível verificar que o valor de HFF no *Fe* se mantém estável em torno de -205 e -203Kgauss , com o aumento da dimensão da supercélula.

Na figura seguinte, figura 4.19, apresenta-se a distribuição de carga para a supercélula $1 \times 1 \times 3$, $(\text{BaFeO}_3)(\text{BaTiO}_3)_2$, com o *Fe* num sítio do *Ti*, por forma a estabelecer a comparação relativamente ao estudo da substituição por *Cd* no lugar do *Ba*.

Para relacionar com estudos de propriedades hiperfinas, em que a sonda se encontra diluída com baixa concentração, estudou-se ainda o efeito da diluição do ião *Cd* em volume na

representados nas *figuras 4.20*. O gráfico da *figura 4.20a* permite constatar que a diluição de *Cd* não conduz a uma alteração significativa do EFG do próprio cádmio no sítio do *Ba*, à excepção da situação limite em que todos os átomos de *Ba* foram substituídos por *Cd*, e se tem o *CdTiO₃*. Neste caso, o valor do EFG no *Cd* é $1.46 \times 10^{19} \text{V/m}^2$, ou seja, uma ordem de grandeza inferior ao EFG do *Cd* diluído na supercélula $1 \times 1 \times 2$. Refira-se que também nos átomos de oxigénio sucede uma diminuição do EFG, no entanto, o valor do EFG calculado no átomo de *Ti* mantém-se estável, independentemente da estrutura ser o BTO ou o sistema *CdTiO₃*. Os valores do V_{zz} no *Cd@Ba* obtidos nesta simulação, para diluição em supercélulas $1 \times 1 \times 2$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 3$, $2 \times 3 \times 3$ são uma ordem de grandeza inferior aos resultados de Marc Dietrich et al [59], relativos a medidas experimentais de PAC que permitiram determinar o EFG num sítio do Ba. O valor de V_{zz} apresentado no artigo [59] é $4.86 \times 10^{21} \text{V/m}^2$.

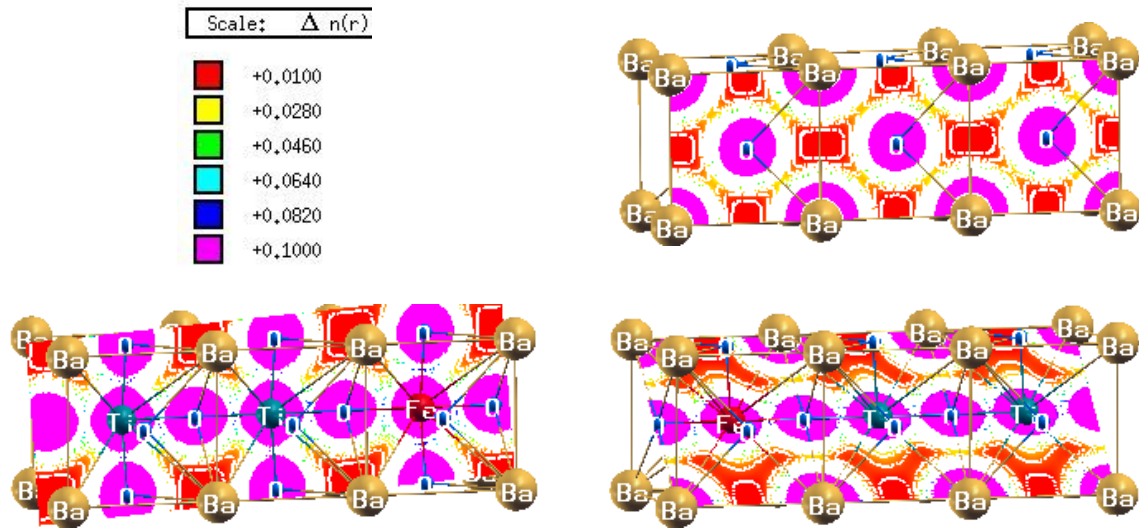


Fig. 4.19 - Distribuição de carga na supercélula de dimensão $1 \times 1 \times 3$, com o *Fe* no lugar do *Ti* segundo três planos distintos: numa das faces da supercélula formada pelos iões *Ba* e *O*; segundo um plano paralelo ao primeiro que intercepta os iões *Ti* e para um plano diagonal da supercélula.

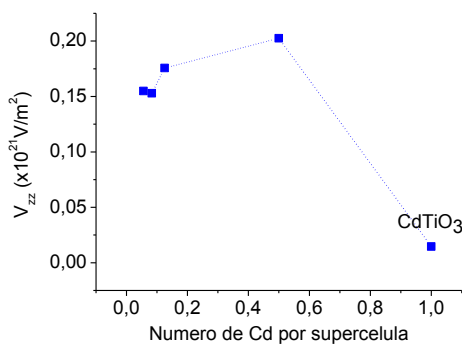


Fig. 4.20 a) V_{zz} no *Cd* em função do número *Cd* por supercélula, normalizada para o *CdTiO₃*. A supercélula é gerada a partir da célula unitária original de BTO na fase tetragonal aumentando a sua dimensão segundo as três direções *x*, *y* e *z*.

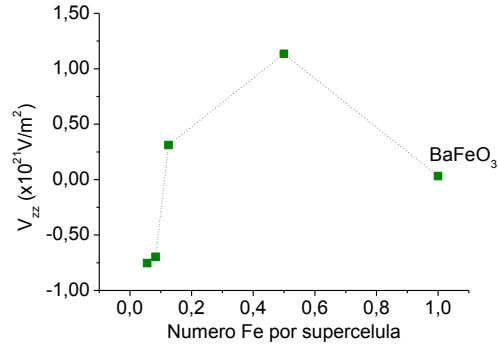


Fig. 4.20 b) V_{zz} no *Fe* em função do número de *Fe* por supercélula, normalizada para o *BaFeO₃*. A supercélula é gerada a partir da célula unitária original de BTO na fase tetragonal aumentando a sua a sua dimensão segundo as três direções *x*, *y* e *z*.

O gráfico da *figura 4.20b* permite constar a diminuição do EFG, e inclusivamente a mudança de sinal, à medida que o a diluição de iões de *Fe* aumenta, desde a supercélula $1 \times 1 \times 2$ até à $2 \times 3 \times 3$, seguindo um comportamento distinto da diluição do *Cd*. Na situação limite em que o sistema apresenta a forma *BaFeO₃*

o valor do EFG no *Fe* é $3.20 \times 10^{19} \text{V/m}^2$. Neste caso, o valor deste parâmetro hiperfino é cerca de duas ordens de grandeza inferior à diluição do *Fe* numa supercélula 1x1x2. No entanto, para o *BaFeO₃*, o EFG calculado nos oxigénios é uma ordem de grandeza superior à situação em que o ferro se encontra diluído em supercélulas de BTO. É importante referir que os cálculos relativos aos resultados apresentados nas figuras 4.20a e 4.20b, cujo objectivo foi estudar a diluição do *Cd* e *Fe* nas estrutura do BTO, não consideraram a relaxação do sistema, tendo sido usados os parâmetros de estrutura experimentais do BTO na fase tetragonal a $T = 290\text{K}$ de [39], à exceção dos sistemas *CdTiO₃* e *BaFeO₃*, para os quais a relaxação foi efectuada. Deste modo, ao contrário dos restantes, estes dois sistemas não representam a situação de filmes finos de *CdTiO₃* e *BaFeO₃* crescidos epitaxialmente sobre o BTO e com os parâmetros de rede deste, mas compostos com os parâmetros de rede próprios que minimizam a respectiva energia.

4.9.4 ESTUDO DO BTO NA FASE ORTORRÔMBICA E ROMBOÉDRICA

Os resultados da simulação do BTO na fase ortorrômbica e romboédrica, após a relaxação do sistema, estão apresentados nas tabelas 4.8 e 4.9. Os cálculos partiram dos parâmetros de rede obtidos experimentalmente em [39], à temperatura de $T = 190\text{K}$ e $T = 15\text{K}$, respectivamente.

Sistema BTO na fase ortorrômbica	
Principais Parâmetros	
<i>a</i>	$7.52640 r_B$
<i>b</i>	$10.72325 r_B$
<i>c</i>	$10.75557 r_B$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
RMT (%)	3
k-points	200
Nº O.P.	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.8 a) Parâmetros de entrada usados no cálculo, com o BTO na fase ortorrômbica.

lão	1 (Ba)	2(Ti)	3(O)	4(O)
Posições	(0.000; 0.000; 0.002)	(0.500; 0.500; 0.013)	(0.000; 0.000; 0.488)	(0.500; 0.253; 0.236) (0.500; 0.747; 0.236)
V_{zz} (V/m^2)	3.3662×10^{20}	7.5506×10^{20}	2.3031×10^{21}	1.7561×10^{21}
η	0.08205	0.1461	0.0297	0.0407
E_{total} (Ry)	-18438.6373			

Tabela 4.8 b) Resultados relativos ao cálculo do V_{zz} , η e energia total BTO na fase ortorrômbica, após a relaxação dos sistema.

Sistema BTO na fase romboédrica	
Principais Parâmetros	
$a = b$	$10.69952 r_B$
<i>c</i>	$13.10422 r_B$
$\alpha = \beta$	90°
γ	120°
RMT (%)	3
K-points	200
Nº O.P.	7
Critério de convergência	$cc = 0.0001$ $ec = 0.00001$

Tabela 4.9 a) Parâmetros de entrada usados no cálculo com o BTO na fase romboédrica.

lão	1 (Ba)	2(Ti)	3(O)
Posições	(0.000; 0.000; 0.000)	(0.490; 0.490; 0.490)	(0.511; 0.511; 0.016)
V_{zz} (V/m^2)	-1.002×10^{19}	8.6224×10^{20}	1.8703×10^{21}
η	0.0000	0.0000	0.0038
E_{total} (Ry)	-18438.6371		

Tabela 4.9 b) Resultados relativos ao cálculo do V_{zz} , η e energia total BTO na fase romboédrica, após a relaxação do sistema.

Os resultados obtidos para o EFG nas posições do *Ba* e *Ti*, para estas duas fases do BTO, estão em concordância com medidas experimentais de MNR encontradas em [58]. À exceção do EFG no *Ba* relativo à fase romboédrica, em que o valor calculado é uma ordem de grandeza inferior ao determinado experimentalmente, todos os outros são da mesma ordem de grandeza.

Determinação experimental do V_{zz} (V/m^2) (MNR)				
	cúbica	tetragonal	ortorrômbica	romboédrica
Ba	0	4.80×10^{20}	3.90×10^{20}	3.65×10^{20}
Ti	0	6.6×10^{20}	8.0×10^{20}	9.4×10^{20}

Tabela 4.10 - Valores do V_{zz} , no *Ba* e *Ti*, para as 4 fases estruturais do BTO, determinados experimentalmente recorrendo a MNR [58].

4.10 CONCLUSÕES

A fase inicial do trabalho de simulação, de adaptação ao software WIEN2k, centrou-se no estudo de alguns parâmetros de entrada que determinam a precisão e a rapidez de convergência do cálculo, tais como o número de *k-points*, *PW*, e *RMT*. Foi possível constatar que os valores óptimos, que garantem um balanço positivo entre o tempo de computação e precisão do cálculo, devem ser ajustados para cada caso de estudo. No entanto, a gama de valores relativa aos referidos parâmetros, que permite em geral uma convergência satisfatória dos resultados é a seguinte: *k-points* $\in [200, 400]$, *PW* $\in [6, 8]$ e *RMT* $\in [3, 4]$.

Os resultados obtidos com base no cálculo *ab initio*, apresentados na secção 4.9, permitiram o estudo do sistema BTO nas suas diferentes fases estruturais, assim como a modelização de novos sistemas pela geração de supercélulas com diferentes dimensões, partindo da estrutura original do BTO e considerando a incorporação de novos átomos na estrutura.

Pela análise dos resultados relativos ao gradiente de campo elétrico e do parâmetro de assimetria nas diferentes fases estruturais do BTO é possível identificar a transição de uma fase paraelétrica, em que a estrutura tem simetria cúbica com anisotropia zero sendo não polarizada, para uma fase ferroelétrica, com desvios locais das posições atômicas com uma simetria tetragonal, definida por uma anisotropia não nula e com um EFG diferente de zero, em todas as posições atômicas. O estudo realizado permitiu concluir que as fases estruturais tetragonal, ortorrômbica e romboédrica do titanato de bário correspondem a fases ferroelétricas, em que o parâmetro de assimetria é diferente de zero, assim como o EFG nos vários átomos. Verificou-se ainda que a energia total do sistema é menor em qualquer uma destas fases ferroelétricas que na fase cúbica paraelétrica.

As simulações realizadas, baseadas na incorporação de átomos de *Cd* na estrutura do BTO, indicaram que a hipótese de estes átomos não pertencentes à estrutura inicial do BTO ocuparem o lugar do *Ba* é a mais provável, e portanto este sítio é preferencial relativamente ao sítio do *Ti* e do *O*. Atendendo ao argumento de que o *Hg* pertence ao mesmo grupo do *Cd* considerou-se que a substituição do *Hg* correrá também no lugar do *Ba*. Um estudo similar permitiu afirmar que o átomo de *Fe* ocupará a posição do *Ti*, quando se promove a sua incorporação no BTO.

Foi possível realizar a modelização de sistemas, construídos a partir dos parâmetros estruturais característicos do BTO na fase tetragonal, isto é, compostos estratificados do tipo $(XTiO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$ e $(BaZrO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$, com $X = Cd$ e Hg e $Z = Fe$. Esta simulação procurou reproduzir a situação física correspondente ao crescimento epitaxial de uma camada de $(XTiO_3)$ sobre n camadas do material $BaTiO_3$. A análise do comportamento do EFG, no átomo incorporado e no oxigénio, permitiu concluir que a introdução dos átomos *Cd*, *Hg* e *Fe* no BTO não conduz a uma alteração significativa do ambiente local do material em causa. Esta afirmação é corroborada pelos gráficos das figuras 4.14b, figura 4.16b e figura 4.17b, que mostram a variação do EFG no *O* em função da distância ao átomo incorporado, permitindo verificar que este parâmetro estabiliza em torno de um valor médio da mesma ordem de grandeza do valor calculado na célula unitária de BTO correspondente à fase tetragonal relaxada. Por outro lado, os gráficos relativos à variação do EFG calculado nos átomos incorporados em função da dimensão da supercélula, figuras 4.14a, figura 4.16a e figura 4.17a, revelam que o EFG não é muito sensível à variação da dimensão da supercélula. Deste modo é possível afirmar que o EFG calculado no átomo implantado apresenta um carácter extremamente local, não sensível a modificações numa vizinhança superior a uma célula unitária vizinhas, e por outro lado, a sua introdução substitucional no material em estudo não altera significativamente a estrutura original.

Estudou-se ainda o efeito da diluição do ião *Cd* em volume na estrutura do BTO, para *Cd@Ba* e a diluição do ião *Fe* para *Fe@Ti*, com o intuito de estabelecer uma possível relação com estudos experimentais de propriedades hiperfinas, em que a sonda se encontra diluída com baixa concentração. Para o estudo com *Cd@Ba* foi possível constatar que a diluição de *Cd* não conduz a uma alteração significativa próprio EFG, à exceção da situação limite em que todos os átomos de *Ba* foram substituídos por *Cd*, e se tem o $CdTiO_3$.

Capítulo 5

Técnica de Espectroscopia Nuclear PAC

Um núcleo atómico num material sólido não constitui um sistema isolado no qual se podem desprezar as interações com o meio envolvente, pois o seu momento quadrupolar elétrico e o momento dipolar magnético interagem com o campo electromagnético extranuclear. Desta forma, partindo da informação que caracteriza o momento nuclear e recorrendo a medidas hiperfinas é possível determinar o valor do campo electromagnético extranuclear ficando assim caracterizado o ambiente local que rodeia o núcleo quando utilizado como sonda.

Esta secção constitui uma abordagem elementar à técnica de espectroscopia nuclear PAC (*Perturbed Angular Correlation*) que representa a principal técnica experimental utilizada no presente trabalho. Além do procedimento de implantação do núcleo radioativo no material a estudar e de análise dos resultados experimentais, será feita uma referência introdutória às propriedades elétricas e magnéticas do núcleo, isto é, o momento dipolar magnético, μ , e o momento quadrupolar elétrico, Q , bem como ao processo de interação entre o núcleo com o ambiente externo e de que forma se traduz em informação útil para caracterizar o ambiente local. As secções 5.1 e 5.2, relativas à exposição do momento dipolar magnético e momento quadrupolar elétrico, seguem a descrição das referências [25], [60] e [61]. Outras referências que tenham sido consultadas estão devidamente assinaladas.

5.1 MOMENTO DIPOLAR MAGNÉTICO

De acordo com a abordagem clássica, a energia dipolar magnética, E_m , associada a uma distribuição de corrente, $J(r)$, que interage com um campo magnético externo, $B(r)$, descrito pelo vector potencial $A(r)$, é determinada da seguinte forma:

$$E_m = - \int J(r) \cdot A(r) d^3r \quad 5.1$$

Considerando a expansão em série de Taylor de $A(r)$, admitindo que este é lentamente variável na região de corrente, constata-se que o termo de primeira ordem surge como o termo dominante, o que permite desprezar os restantes termos da aproximação. O termo referido representa o termo dipolar e a energia de dipolo magnético pode ser obtida sem a necessidade de realizar a expansão de Taylor de $A(r)$, bastando para tal considerar que para um campo magnético uniforme se tem:

$$A(r) = \frac{1}{2} B(r) \times r \quad 5.2$$

e portanto:

$$E_m = - \frac{1}{2} \int (r \times J(r)) \cdot B(r) d^3r \quad 5.3$$

Tendo em conta que, classicamente, o momento dipolar magnético é definido por:

$$\mu = \frac{1}{2} \int r \times J(r) d^3r \quad 5.4$$

a expressão que traduz a energia de dipolo magnético pode ser reescrita como:

$$E_m = -\mu \cdot B \quad 5.5$$

Para qualquer volume de carga com um momento angular I , o momento magnético clássico é traduzido por $\mu = \gamma I$, em que γ representa a razão giromagnética. Quanticamente, e para a carga nuclear, o operador momento dipolar magnético é proporcional ao operador momento angular intrínseco, \hat{I} , e a relação é traduzida por $\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}$. A razão giromagnética, expressa em função do magnetão nuclear, $\mu_n = e\hbar/2m_p$, e

do factor g é dada por $\gamma = g\mu_n/\hbar$, sendo m_p a massa do protão. Supondo que o campo magnético é paralelo ao eixo z , o valor próprio do hamiltoniano que descreve a interação magnética diagonalizado pela base de funções próprias da forma $|I, m\rangle$, é o seguinte:

$$E_m = -\gamma\hbar B_z m \quad 5.6$$

Esta interação conduz a uma degenerescência da energia de $2I + 1$. A diferença de energia entre dois estados adjacentes é calculada por $\Delta E_m = -\gamma\hbar B_z = \hbar w_L$, onde se definiu $w_L = \gamma B_z$, designada frequência de Larmor.

5.2 MOMENTO QUADROPOLAR ELÉTRICO

De acordo com a descrição clássica, a energia de interação associada a uma distribuição de carga, $\rho(r)$, com um potencial elétrico externo, definido por $\Phi(r)$, pode ser determinada a partir da seguinte expressão:

$$E = \int \rho(r)\Phi(r)d^3r \quad 5.7$$

O termo quadrupolar elétrico é determinado expandindo o potencial elétrico em série de Taylor, em torno da origem, admitindo que este se trata de uma função fracamente variável, ou seja:

$$\Phi(r) = \Phi(0) + r \cdot \nabla\Phi(0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 + \dots \quad 5.8$$

Substituindo na equação 5.8 vem [25], [61]:

$$E = q\Phi(0) + p \cdot \nabla\Phi(0) + \frac{q}{6} \langle r^2 \rangle \nabla^2 \Phi(0) + \frac{e}{6} \sum_{i,j} \Phi_{ij} Q_{ij} \quad 5.9$$

em que q corresponde à carga total, p ao momento dipolar elétrico, Q_{ij} representa o tensor de momento quadrupolar elétrico, e a carga do electrão, $\langle r^2 \rangle$ é valor médio do quadrado do raio nuclear e Φ_{ij} é definido por $\Phi_{ij} = (\partial^2 \Phi / \partial x_i \partial x_j)$. A carga total, momento dipolar elétrico e momento quadrupolar elétricos são calculados da forma usual, isto é, respectivamente:

$$q = \int \rho(r)d^3r; \quad p_i = \int x_i \rho(r)d^3r; \quad Q_{ij} = \frac{1}{e} \int \rho(r)(3x_i x_j - r^2 \delta_{ij})d^3r \quad 5.10$$

Analisando a equação 5.9 verifica-se que o primeiro termo, correspondente ao termo de ordem zero, representa a energia electrostática considerando o núcleo como uma carga pontual. Este termo permanece constante numa transição nuclear pelo que não contribui para o desdobramento de energias. O segundo termo da equação, o termo de ordem um, corresponde à interação dipolar eléctrica e é zero dado que a função de onda nuclear tem uma paridade bem definida. O termo de segunda ordem, dependente do valor médio do raio ao quadrado e da densidade de carga no núcleo, não contribui para o desdobramento de níveis. O último termo da equação representa a energia de interação quadrupolar eléctrica e constitui o termo responsável pelo maior desdobramento dos níveis nucleares. O momento quadrupolar elétrico constitui uma medida do desvio da densidade de carga nuclear relativamente à distribuição esférica e portanto será zero para uma distribuição esférica. Tipicamente o momento quadrupolar elétrico é expresso em *barn* ($1barn = 10^{-28}m^2$).

A energia de quadrupolo elétrico pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} \quad 5.11$$

definindo o tensor gradiente de campo elétrico, V_{ij} , por $V_{ij} = \Phi_{ij} - (1/3)Tr(\Phi)$. A substituição de Φ_{ij} por V_{ij} mantém invariante a energia de quadrupolo elétrico evidenciando desta forma o facto de que as medidas de interação hiperfina de quadrupolo elétrico apenas são sensíveis ao tensor gradiente de campo elétrico e não à carga externa presente no núcleo.

O gradiente de campo elétrico é um tensor simétrico e portanto é possível encontrar um conjunto de vectores próprios que permita escrevê-lo como um tensor diagonal com valores próprios V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . Se o traço do tensor em causa for nulo é possível efectuar uma descrição utilizando apenas duas das suas componentes. Em geral, a escolha recai sobre a componente de maior valor e por uma nova variável, o parâmetro de assimetria η , que representa o desvio da distribuição de carga relativamente a uma simetria axial. Este parâmetro é definido por $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$, sendo que as componentes são adoptadas de forma que obedecem à condição: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Desta forma, é possível reescrever a energia de quadrupolo elétrico da seguinte maneira:

$$E_Q = \frac{eV_{zz}}{12} [3Q_{zz} + \eta(Q_{xx} - Q_{yy})] \quad 5.12$$

O cálculo da interação quadrupolar num nível nuclear descrito pelo estado quântico $|I, m\rangle$ é realizado usando a expressão do hamiltoniano correspondente a esta interação, \hat{H}_Q , simplificada usando o *teorema de Wigner-Eckart* [62], tendo em conta que os operadores de quadrupolo são funções homogêneas das coordenadas (x, y, z) . Assim, os elementos de matriz Q_{ii} são determinados por:

$$\langle I, m | \hat{Q}_{ii} | I, m' \rangle = \alpha(I) \langle I, m | 3\hat{I}_i^2 - I(I+1) | I, m' \rangle \quad 5.13$$

em que I representa o momento angular nuclear total e \hat{I}_i os operadores de momento angular ($\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$). A partir da definição do momento de quadrupolo, que corresponde ao valor esperado do operador quadrupolar \hat{Q}_{zz} no estado nuclear $|I, m = I\rangle$ é possível determinar a constante de proporcionalidade α presente na equação 5.14, isto é:

$$Q = \langle I, I | \hat{Q}_{zz} | I, I \rangle = I(2I-1)\alpha(I) \Leftrightarrow \alpha(I) = \frac{Q}{I(2I-1)} \quad 5.14$$

Desta forma, resulta que o hamiltoniano \hat{H}_Q é representado pela expressão:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad 5.15$$

e portanto, a frequência respectiva pode ser obtida por:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad 5.16$$

O hamiltoniano \hat{H}_Q não pode ser diagonalizado de forma exata e, em geral, o recurso ao cálculo numérico é inevitável. No entanto, admitindo que a interação é simétrica e axial os valores próprios do hamiltoniano \hat{H}_Q podem ser calculados pela seguinte equação:

$$E_Q = \hbar\omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \quad 5.17$$

Desta forma, é possível determinar a energia de transição entre 2 níveis, caracterizados pelos números quânticos m e m' , por:

$$\Delta E_Q = 3\hbar\omega_Q [m^2 - m'^2] \quad 5.18$$

Pela análise da equação anterior é possível constatar que todas as transições são múltiplas da frequência ω_Q e que a menor frequência observada é $\omega_0 = 3\omega_Q$ se I for inteiro ou $\omega_0 = 6\omega_Q$ se I for semi-inteiro. É comum definir uma outra quantidade equivalente, designada frequência fundamental, descrita pela equação:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} = \omega_0 \frac{4I(2I-1)}{2\pi k} \quad 5.19$$

em que $k = 3$ ou $k = 6$ para a situação em que I é inteiro ou semi-inteiro, respectivamente.

O hamiltoniano completo, que inclui as interações elétrica e magnética, constitui um operador que não pode ser diagonalizado analiticamente sendo portanto necessário o recurso a técnicas complexas de análise numérica. A sua representação vem traduzida pela seguinte expressão:

$$H = \hbar\omega_Q \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta(I_+^2 + I_-^2) \right] - \mu \cdot B \quad 5.20$$

onde se usou $I_x^2 - I_y^2 = 1/2 (I_+^2 + I_-^2)$.

5.3 DECAIMENTO γ DO NÚCLEO

Os níveis quânticos do núcleo são caracterizados pelo seu momento angular total I e pela sua paridade π . Durante uma transição de um estado nuclear de energia superior, E_i , para um nível de menor energia, E_f , ocorre a emissão de radiação electromagnética γ (*gama*) e as seguintes relações de conservação devem ser respeitadas [60]:

$$E_i = E_f + \hbar\omega \text{ (conservação da energia)} \quad 5.21$$

$$I_i = I_f + l \text{ (conservação do momento angular)} \quad 5.22$$

$$\pi_i = \pi_f \pi \text{ (conservação da paridade)} \quad 5.23$$

O fóton emitido, resultante da transição do estado (I_i, M_i, π_i) para o estado (I_f, M_f, π_f) , é definido pelos números quânticos (l, m, π) .

5.4 TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

A técnica de correlação angular perturbada, PAC, funciona baseada na emissão de dois fótons γ consecutivos, por um núcleo radioativo, cujas direções de emissão estão naturalmente correlacionadas. Deste modo, um núcleo radioativo no interior de um material, constitui uma sonda local que permite estudar o campo magnético hiperfino (HFF) e o gradiente de campo eléctrico (EFG) com elevada precisão [61]. Toda a teoria da espectroscopia nuclear PAC alicerça nos princípios gerais de simetria de rotação e reflexão, conservação do momento angular e paridade.

5.4.1 CORRELAÇÃO ANGULAR

A probabilidade de emissão de um fóton por um núcleo radioativo depende do ângulo entre o eixo do momento angular nuclear e a direcção de emissão. Desta forma, uma vez que os núcleos estão, em geral, orientados aleatoriamente no espaço, isto é, os m subníveis $2I + 1$ degenerados são igualmente populados, a radiação é emitida isotropicamente. Uma distribuição anisotrópica da radiação emitida surgirá apenas na situação em que os núcleos se encontram orientados segundo uma direcção específica emitindo neste caso radiação polarizada [58-59]. Um conjunto de núcleos diz-se alinhado se a sua densidade de estados $\rho(m)$ dos subníveis depende apenas do valor absoluto, ou seja, $\rho(m) = \rho(-m) \neq \rho(m')$ [61]. Se $\rho(m) \neq \rho(-m)$ diz-se que os núcleos estão polarizados. É possível orientar um conjunto de núcleos por vários processos, e portanto, atuar na densidade de estados que segue a distribuição de Boltzman, por exemplo, efetuando uma diminuição da temperatura do sistema ou por aplicação de um campo magnético suficientemente intenso [61].

Considere-se um núcleo radioativo num estado excitado descrito por $|I_i, \pi_i, m_i\rangle$ com os níveis m_i igualmente populados, que decai pela emissão de dois fótons γ em cascata, γ_1 e γ_2 , como o exemplo apresentado na *figura 5.7b*. A observação de γ_1 com momento \mathbf{k}_1 permite seleccionar os núcleos com a mesma direcção do momento angular nuclear e que podem estar associados à emissão do fóton γ_1 . Por outro lado, o segundo fóton emitido, γ_2 apresenta uma correlação angular com a direcção definida por \mathbf{k}_1 e, uma vez que provém de um estado intermediário $|I, \pi, m\rangle$, o padrão de emissão devido a γ_2 será anisotrópico. Desta forma, chega-se à expressão que traduz a probabilidade de emissão de um fóton γ_2 , com momento \mathbf{k}_2 formando um ângulo θ relativamente a \mathbf{k}_1 [60-61], [63- 65], [67]:

$$W(\theta) = \sum_k A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) P_k \cos(\theta) \quad 5.24$$

em que A_k representa as funções de amplitude dependentes dos estados de spin nuclear e da multipolaridade das transições e o seu produto define a amplitude da anisotropia A_{kk} , e P_k é o polinómio de Legendre de ordem k associado à distribuição angular das partículas emitidas.

Admitindo que as interações observadas são de origem dipolar e quadrupolar, desprezando as interações de ordem superior, tendo presente que numa transição electromagnética a paridade é conservada, que se traduz no aparecimento de apenas termos pares em k , a expressão anterior da função de correlação, efectuando a normalização relativamente a A_{00} , pode ser reescrita como [61], [64-66]:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2 \cos(\theta) + A_{44}P_4 \cos(\theta) \quad 5.26$$

5.4.2 CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

Na descrição anteriormente realizada, que permitiu obter a função de correlação descrita pela *equação 5.26*, considerou-se o núcleo livre, isto é, na ausência de campos externos com os quais possa interagir. No entanto, o núcleo sonda não constitui um sistema isolado mas que interage com os campos extranucleares, mais concretamente verifica-se um acoplamento do momento quadrupolar eléctrico nuclear com o gradiente de campo eléctrico e um acoplamento do momento dipolar magnético nuclear com o campo magnético hiperfino. Desta forma, a função de correlação angular deverá ser apresentada como uma função de perturbação dependente do tempo. Durante o intervalo de tempo, Δt , em que o núcleo permanece no estado intermédio, sujeito à interação hiperfina, a ocupação dos subníveis magnéticos é alterada e por conseguinte a probabilidade de emissão do segundo fóton, γ_2 , torna-se uma função dependente do tempo [61], [64]. A *equação 5.26* deve ser reescrita, tendo em conta a perturbação da correlação angular e as alterações da ocupação dos subníveis m no intervalo de tempo Δt . Assim, o operador densidade $\hat{\rho}(\mathbf{k}_1)$, que descreve o sistema no instante imediatamente após a emissão de γ_1 , é escrito de acordo com a equação de Liouville-von Neumann [60-61], [64-66]:

$$\frac{d\hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t)] \quad 5.27$$

em que \mathcal{H} representa o hamiltoniano que inclui os campos extranucleares e o operador densidade é dado por $\hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t) = \hat{\Lambda}(t)\hat{\rho}(\mathbf{k}_1)\hat{\Lambda}^\dagger(t)$, sendo $\hat{\Lambda}(t)$ o operador unitário de evolução temporal e que reproduz a influência da perturbação no estado intermédio.

A função de correlação angular perturbada será obtida a partir do operador $\hat{\rho}(\mathbf{k}_1)$ fazendo:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \text{Tr}\{\hat{\rho}(\mathbf{k}_1, t), \hat{\rho}(\mathbf{k}_2)\} = \text{Tr}\{\hat{\Lambda}(t)\hat{\rho}(\mathbf{k}_1)\hat{\Lambda}^\dagger(t), \hat{\rho}(\mathbf{k}_2)\} \quad 5.28$$

No entanto, este cálculo não será aqui explanado por ser demasiado extenso e matematicamente complexo, apresentando-se apenas o resultado final:

$$W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, t) = \sum_{k_1, k_2, N_1, N_2} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) \frac{Y_{k_1}^{N_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{k_2}^{N_2}(\theta_2, \phi_2)}{\sqrt{(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)}} G_{k_1}^{N_1} G_{k_2}^{N_2} \quad 5.29$$

onde A_k são os termos de anisotropia, $Y_k^N(\theta, \phi)$ são os harmónicos esféricos e θ e ϕ os ângulos que definem as coordenadas esféricas que caracterizam as direcções de emissão. O termo $G_{k_1}^{N_1} G_{k_2}^{N_2}$ contém a informação do campo hiperfino resultante da interação do estado intermédio com o ambiente local.

A *equação 5.29* pode ainda ser simplificada admitindo a média da correlação angular sobre todas as orientações possíveis do EFG e de HFF de forma que apenas o ângulo relativo entre as duas direcções de emissão seja relevante e considerando que o hamiltoniano é estático e diagonal. Neste caso a função de correlação angular perturbada vem traduzida por [61], [64-65]:

$$W(\theta, t) = \sum_{k=0}^{k=k_{max}} A_{k_1}(\gamma_1) A_{k_2}(\gamma_2) G_{kk}(t) P_k(\cos(\theta)) \quad 5.30$$

com a função de perturbação escrita da seguinte forma, usando os coeficientes de Clebsch-Gordan e símbolos 3 – j:

$$G_{kk}(t) = \sum_{m, m'} \begin{pmatrix} I & I & k \\ m' & -m & m - m' \end{pmatrix}^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_{m'})t} \quad 5.31$$

A diferença de energia dos subníveis m pode ser determinada a partir de $G_{kk}(t)$ e portanto uma experiencia PAC permite obter os campos hiperfinos.

5.5. DETALHES EXPERIMENTAIS DA TÉCNICA PAC

A realização experimental que permitiu o estudo das interações hiperfinas recorrendo à técnica PAC, apresentada na atual secção, decorreu no laboratório ISOLDE, situado no complexo do CERN, na fronteira entre a França e a Suíça, pelo que qualquer referencia a material ou montagem experimental está associada ao equipamento utilizado nas instalações do referido laboratório.

5.5.1 PRODUÇÃO DE ISÓTOPOS RADIOATIVOS

O laboratório ISOLDE (*Isotope Separator On Line*), em operação desde Outubro de 1963, funciona dedicado à produção de uma vasta gama de iões radioativos, destinados à aplicação nas mais diversas áreas do conhecimento científico, desde a física atómica e nuclear, física do estado sólido, biofísica, química e astrofísica. Este laboratório é líder mundial no estudo e produção de núcleos radioativos [68-69].

Os isótopos radioativos são obtidos por reações nucleares de fragmentação de um alvo, irradiado por um feixe de prótons acelerados com energia da ordem de 1 a 1.4 GeV e correntes de, aproximadamente, 2 A. O laboratório ISOLDE recebe 9 dos 12 impulsos de prótons que provêm do superciclo PS Booster, onde são gerados 3×10^{13} *prótons/impulso* em intervalos de 1.2 s e uma corrente da ordem de 2 μ A. No processo de fragmentação do alvo, que ocorre a temperaturas entre 700°C a 1400°C, são produzidos diferentes isótopos radioativos que são direcionados para uma fonte de iões e posteriormente utilizados na forma de um feixe de iões radioativos [68]. Mais de 600 isótopos de cerca de 70 elementos podem ser produzidos. A troca dos alvos é executada por robots e toda a região nas imediações do alvo se encontra devidamente protegida por blocos de cimento e aço [68-69].

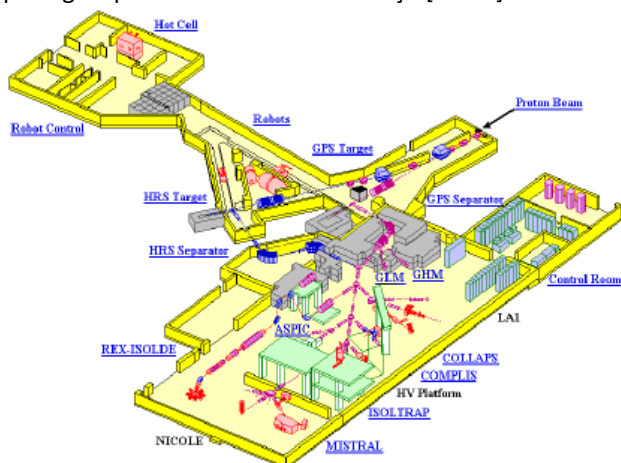


Fig. 5.1 - Esquema ilustrativo do laboratório ISOLDE [69].

The diagram illustrates the periodic table with arrows indicating the sequence of electron filling for the orbitals, following the Aufbau principle. The path starts at Hydrogen (H) and proceeds through the s, d, and p orbitals in a specific sequence: 1s, 2s, 2p, 3s, 3d, 4s, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p. The arrows show the order in which orbitals are filled with electrons, following the increasing order of their energy levels.

Fig. 5.2 – Tabela periódica dos elementos produzidos no ISOLDE (cinzento). Os isótopos adequados para experiências de estado sólido estão assinalados com um círculo [61].

Numa experiência de PAC, a escolha do isótopo radioativo que funcionará como sonda local deve ser criteriosa e dependerá não apenas do objecto de estudo mas também do equipamento disponível. A sua natureza química bem como as suas propriedades nucleares devem sempre ser tidas em consideração. O isótopo radioativo deve apresentar um decaimento $\gamma - \gamma$ em cascata, com uma grande anisotropia e um tempo de vida do estado intermédio da ordem dos 10ns até alguns ms [60]. O isótopo 111 de Cadmio, no seu estado excitado, ^{111m}Cd , figura 5.7b, com um tempo de vida médio, $t_{1/2}$, de 48.6min, obtido a partir de um alvo de estanho, Sn, foi o núcleo radioactivo utilizado como sonda local numa das experiências. De facto, trata-se de um dos isótopos mais utilizados em PAC pois possui um decaimento em cascata, tal como é exigido, com a emissão de dois fotões gama, a partir do seu estado excitado e um tempo de meia vida do

estado intermédio de 84ns, dentro dos parâmetros requeridos que permitem ao sistema medir a correlação entre os dois fótons γ e assim registar as coincidências. Outros isótopos usualmente utilizados são o ^{199}Hg , ^{111}In , ^{121}Ta e o ^{100}Rh .

5.5.2 IMPLANTAÇÃO NA AMOSTRA

Uma vez produzidos os isótopos estes são acelerados para 2 separadores de massa, o *General Purpose Separator* (GPS) e o *High Resolution Separator* (HRS), [68-69] de maneira que isótopos diferentes, produzidos a partir do mesmo alvo, possam ser usados em experiências diferentes. Normalmente as implantações para a física de estado sólido fazem uso do primeiro separador, o GPS, com resolução de massa $\Delta M/M = 1/2400$, contudo limitações técnicas impuseram que, no presente trabalho, fosse o HRS o sistema utilizado. Trata-se do separador de maior resolução, $\Delta M/M < 1/10000$, associado apenas a uma massa, recorrendo a lentes magnéticas para efetuar o alinhamento e focagem do feixe.

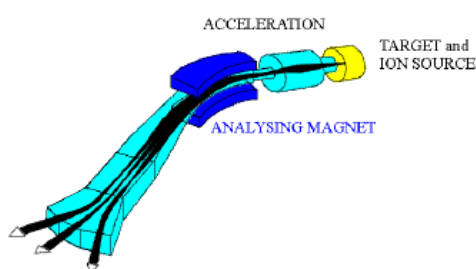


Fig. 5.3 a) *General Purpose Separator*, GPS [69].

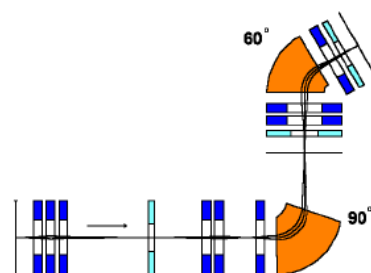


Fig. 5.3 b) *High Resolvent Separator*, HRS [69].

No processo de implantação, o feixe de íons acelerado é direcionado e focado, por ação de lentes magnéticas, na câmara onde a amostra está previamente colocada em alto vácuo, de forma a permitir a incorporação dos íons radioativos na amostra a estudar, onde irão funcionar como núcleos sonda. O separador é controlado a partir de uma rede local de computadores que constituem a sala de controlo. Operações como acesso ao sistema de vácuo, alinhamento do feixe de íons atuando nos magnetes, optimização da corrente e seleção do isótopo pretendido podem ser realizadas a partir da sala de controlo. Feita a implantação, os núcleos sonda tornam-se parte da estrutura da amostra e dependendo da tensão de aceleração estes podem estar localizados até cerca de 300Å da superfície da amostra. Note-se que os íons de prova podem alternativamente ser introduzidos por difusão, ativação ou durante a preparação da amostra, no entanto, a implantação iónica constitui a técnica utilizada no ISOLDE.

Antes de iniciar o processo de medida no sistema PAC, as amostras devem passar por um processo de recozimento, *annealing*, a temperaturas da ordem dos 700 – 900°C em atmosferas de O_2 , Ar, ar ou vácuo, por períodos de 20 a 30 minutos permitindo o rearranjo da estrutura que sofreu formação de defeitos na fase anterior. A temperatura e o tempo de recozimento devem ser os óptimos para cada amostra. Em geral, os isótopos movem-se para os sítios vagos na rede cristalina e aí permanecem após este processo, podendo assim funcionar como sondas locais ao nível atómico.

As instalações onde é executada a manipulação das amostras implantadas está devidamente equipada com uma hotte certificada para o manuseamento de materiais radiativos, câmara de luvas, medidores de radiação e fornos com temperatura e atmosfera controlável bem como todo o equipamento de proteção e segurança indispensável à boa prática laboratorial.

Terminado o *annealing*, a amostra implantada encontra-se em condições de ser colocada no sistema de medida.

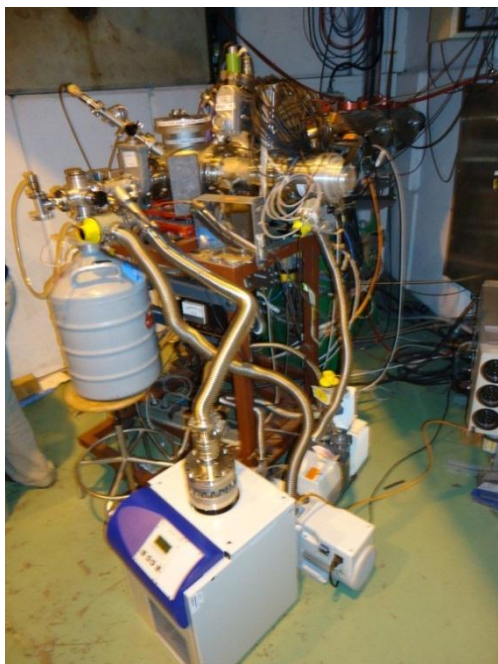


Fig. 5.4 - Sistema de implantação dos isótopos radioativos.



Fig. 5.5 - Câmara de luvas onde são manipuladas as amostras após a implantação dos isótopos radioativos.

5.5.3 SISTEMA DE MEDIDA PAC

O sistema de medida consiste num conjunto de quatro ou de seis detectores de raios γ , organizados numa geometria devidamente configurada. São detectores de alta eficiência, equipados com cintiladores do tipo BaF_2 com uma resolução temporal de 650ps. Os sistemas de detecção disponíveis no ISOLDE estão acoplados a creostatos (de 10K a 350K, em vácuo) ou a fornos (300K a 1200K), em atmosferas controláveis de Ar, ar ou N₂. Numa configuração de 4 detectores a medida é fixada para ângulos de 90° e 180°, existindo neste caso 12 combinações de 2 detectores. No sistema de 6 detectores é possível registar mais decaimentos permitindo assim obter um espectro mais eficientemente pois existem 30 combinações de 2 detectores. Para um sistema TD-PAC (*time dependent PAC*) cada combinação de dois detectores realiza a contagem de coincidências em função do tempo. Cada sinal correspondente aos dois decaimentos, que formam uma coincidência, são amplificados e enviados para o analisador de canal único, que deverá estar calibrado para discriminar as energias dos dois decaimentos. De forma que o sistema registre o segundo decaimento e este seja associado ao primeiro decaimento proveniente do mesmo núcleo, formando assim uma coincidência, o analisador deverá ser previamente calibrado provocando um atraso temporal do segundo sinal e definindo a janela de tempo que caracteriza a energia dos dois decaimentos. Após o registo de uma coincidência é gerado um sinal e enviado para um conversor amplitude tempo (TAC) que produz um sinal analógico cuja amplitude é proporcional à diferença de tempo entre o *signal start* (γ_1) e o *signal stop* (γ_2). Posteriormente, o sinal analógico é convertido num sinal digital por um conversor ADC e enviado para um analisador multicanal [61], [64].

A razão sinal ruído em medidas PAC constitui um factor importante e que define a qualidade do espectro requerendo-se que esta seja a mais elevada possível, no entanto, esta decai com $1/\tau$. Vários factores contribuem de forma indesejável para a diminuição da razão sinal ruído. Destes têm especial importância o registo accidental de coincidências, isto é, fótons γ_1 e γ_2 não correlacionados por serem provenientes de diferentes núcleos, a existência de um elevado número de decaimentos bem como um elevado tempo de meia vida dos isótopos implantados.

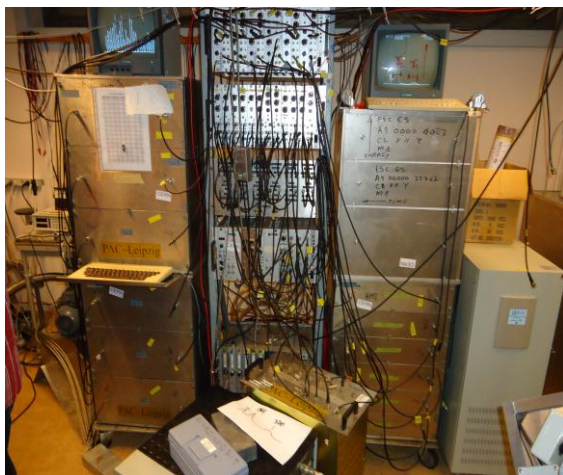


Fig. 5.6 a) Sistema analógico PAC.

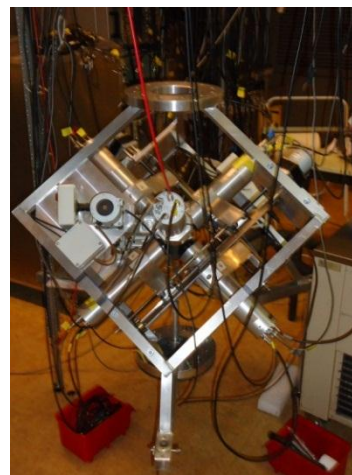


Fig. 5.6 b) Sistema de detecção PAC com a configuração de seis detectores.

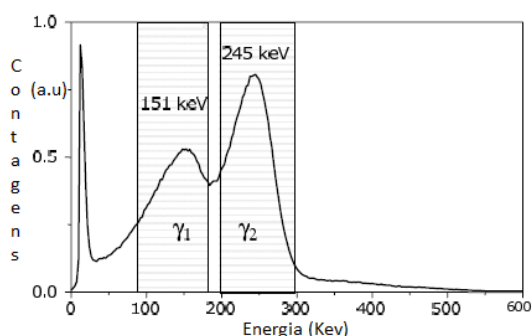


Fig. 5.7 a) Espectro de energia do decaimento do isótopo ^{111m}Cd registado por um sistema de detecção BaF_2 . As regiões a sombreado correspondem às energias do fóton $\gamma_1(\text{start})$ e $\gamma_2(\text{stop})$ [61].

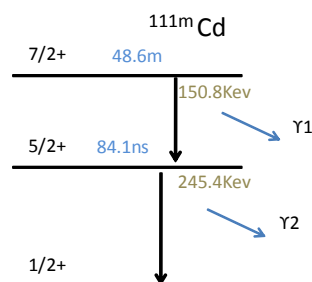


Fig. 5.7 b) Decaimento do isótopo ^{111m}Cd . No estado intermédio possui um spin $I=5/2+$, com $E=245.4\text{Kev}$ e $\tau_{1/2}=84.1\text{ns}$.

5.5.4 ANÁLISE DE DADOS PAC

A técnica PAC permite determinar as frequências do momento quadrupolar elétrico e dipolar magnético a partir da análise da correlação angular perturbada dos fótons gama emitidos pelos núcleos sonda. A partir destas frequências, obtidas experimentalmente, e sabendo o momento dipolar magnético e momento quadrupolar elétrico no estado intermédio do núcleo implantado, recorrendo à equação 5.6 e 5.20 é possível calcular o HFF e EFG do ambiente local onde a sonda está implantada.

O procedimento de análise, fundamentado na descrição teórica anteriormente apresentada, recorre a um programa computacional específico para tratamento de dados de PAC, desenvolvido por Guilherme Correia et al., do Instituto Tecnológico Nuclear de Sacavém. Os cálculos realizados por este software carecem da informação relativa à configuração dos detectores que constituem o sistema. Para 2 detectores, i e j , a função que traduz a taxa de contagem de coincidências, em função do ângulo θ e do tempo t , é a seguinte:

$$N_{ij}(\theta, t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau_N}} W(\theta, t) + B \quad 5.32$$

em que B corresponde ao registo das coincidências em *background* e $W(\theta, t)$ a função de correlação previamente definida pela equação 5.30 [60]. Na figura 5.8 está apresentada a taxa de coincidências em função do tempo, para o ^{111m}Cd implantado numa folha de metal de Cd . A figura em causa, representada numa escala logarítmica, permite constatar o decréscimo do número de fótons ao longo do tempo.

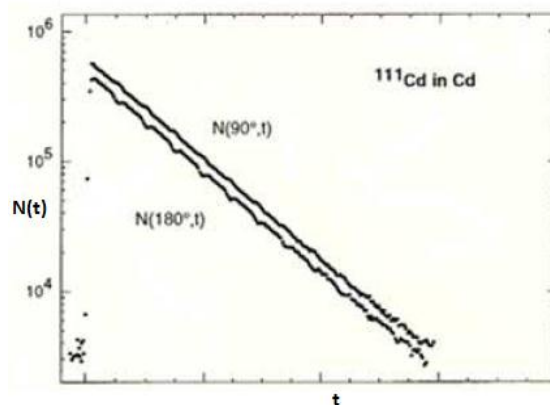


Fig.5.8 - Gráfico da taxa de contagens, $N(\theta, t)$, relativo ao ^{111m}Cd implantado numa folha de metal de Cd , a $T=295\text{K}$, para $\theta = 90^\circ$ e $\theta = 180^\circ$ [60].

As diferentes combinações possíveis de detectores são traduzidas pela função $R(t)$, escrita a partir das funções $N_{ij}(\theta, t) = \sqrt[N_\theta]{\prod_{ij} N_{ij}(\theta, t)}$, em que N_θ é o número total de espectros para um certo ângulo. A função $R(t)$ será diferente consoante o sistema seja de 4 ou 6 detectores. Deste modo, $R(t)$ apresenta a seguinte forma [60]:

$$R(t) = 2 \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad 5.32$$

Portanto, a partir da função experimental $R(t)$ e com auxílio do software de ajuste, definindo convenientemente o valor do momento quadrupolar elétrico e dipolar magnético do núcleo sonda bem como um conjunto de parâmetros de ajuste, é possível determinar as frequências pretendidas e por sua vez os parâmetros hiperfinos. O gráfico da *figura 5.9a* representa uma função experimental $R(t)$, referente a uma implantação do isótopo ^{111m}Cd num determinado material, obtida com o software de ajuste. Após a determinação da correspondente transformada de Fourier, *figura 5.9b*, é possível obter as três frequências características associadas ao decaimento $\gamma - \gamma$ de um núcleo com spin $5/2$.

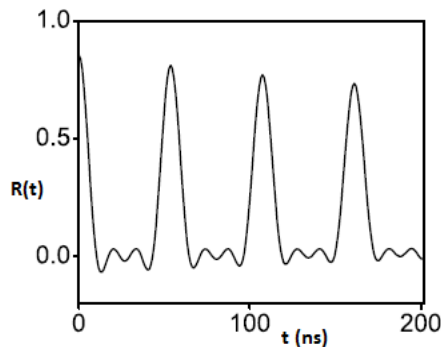


Fig. 5.9 a) Função experimental $R(t)$ obtida com o software de ajuste próprio [61].

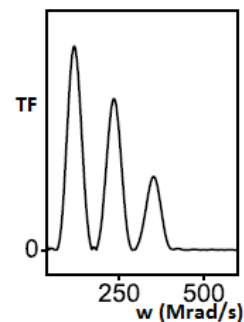


Fig. 5.9 b) Transformada de Fourier da função $R(t)$. O gráfico mostra as três frequências (w_1, w_2, w_3) características de um núcleo com spin $5/2$ [61].

Uma vez determinadas as frequências fica completamente caracterizado o ambiente local onde o núcleo sonda foi implantado, isto é, automaticamente determinados os parâmetros hiperfinos V_{zz} e η e como tal o tensor EFG.

Capítulo 6

Aplicação da técnica PAC no estudo do BTO

Durante o período de realização da presente tese participei em duas experiências no ISOLDE, que decorreram em períodos de 9 dias, nos meses de Junho (*Run_Cd*) e Outubro (*Run_Hg*) de 2011, tendo sido usadas como sondas locais os isótopos radioativos ^{111m}Cd e ^{199}Hg , respectivamente. Em ambas as experiências foram estudados diferentes materiais, desde sistemas como as manganites, grafeno, fullerenos, nanopartículas magnéticas de óxido de ferro entre outros. Contudo, nesta dissertação apenas serão apresentados os resultados relativos à primeira experiência e o estudo incidirá apenas no sistema BTO, na forma de *bulk* e em filme. Por razões relacionadas com o espaço disponível para a escrita deste documento não serão apresentados resultados do *Run_Hg* nem para outros materiais.

6.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BTO

O sistema BTO, na forma de *bulk*, que constitui um dos materiais analisados, foi preparado por sinterização de estado sólido, seguindo um conjunto repetido de procedimentos, de mistura, trituração e aquecimento, a partir dos reagentes específicos apresentados na *tabela 6.1*. A preparação desta amostra foi realizada pelo Professor Pedro Tavares e pelo Doutor Fábio Figueiras, na UTAD.

	Densidade estimada (g/cm^3)	Processo de síntese	Reagentes específicos	Massa de reagente (g)	Catiões presentes (mol)	Massa do produto final (g)
BaTiO_3	5.99	Sinterização em estado sólido	BaCO_3 TiO_2	85.426 34.574	$[\text{Ba}] = 0.4328(7)$ $[\text{Ti}] = 0.4328(7)$	~100.9

Tabela 6.2 - Tabela síntese com informação dos compostos intervenientes na sinterização do BTO [33].

O processo de sinterização de estado sólido utilizado segue o procedimento resumido na *tabela 6.2* [33].

- Dispersar e misturar os pós reagentes em etanol;
- Aquecer até $\sim 90^\circ\text{C}$ para secar a mistura do etanol;
- Estágio de calcinação até 700°C durante 24 horas;
- Moer e peneirar com uma rede de $108\mu\text{m}$;
- Segundo estágio de calcinação a $\sim 900^\circ\text{C}$ durante 16 horas para remover completamente os carbonatos;
- Moer e peneirar novamente;
- Fase de tratamento térmico até 1100°C durante 40 horas;
- Moer e peneirar;
- Aquecer lentamente até ao estágio de sinterização a 1300°C durante 20 horas;
- Moer e peneirar novamente;

Tabela 6.2 - Procedimento de sinterização do BTO [33].

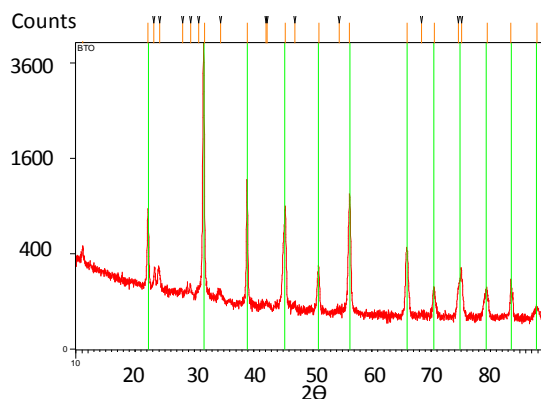


Fig.6.1 – Difractograma obtido por difração de raio X para o sistema BTO *bulk*.

Dado que o processo de sinterização reduz o volume inicial do material em cerca de 20%, uma fracção adequada de cada pó sintetizado foi pressionado a cerca de 10 MPa num molde com diâmetro e espessura desejada [33]. Na *figura 6.1* está apresentado o difractograma da amostra em causa, que permite perceber o elevado grau de pureza uma vez que os picos principais são identificados pela base de dados. O filme de BTO crescido no substrato de SrTiO_3 , BTO/STO, foi obtido pelo Professor Armando Lourenço recorrendo à técnica de deposição de filmes finos de pulverização catódica, vulgarmente designada

sputtering. Trata-se de uma técnica de deposição física que funciona baseada no bombardeamento de um alvo por um feixe de iões, obtidos a partir de um gás inerte, de modo a evitar reações químicas. O impacto do feixe de iões, acelerados por ação de um campo elétrico, promove a ejeção dos átomos do alvo. Este processo requer a existência de um ambiente de alto vácuo para que seja possível controlar a pressão á qual ocorre a descarga elétrica. Não será realizada uma abordagem à técnica em causa, pois não constitui um dos objectivos do trabalho, no entanto, apresenta-se na *tabela 6.3* uma breve descrição das principais etapas do processo de deposição.

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Obtenção do plasma, por ação de uma diferença de potencial, para obtenção dos iões; - Aceleração dos iões na direção do alvo com energias entre 10 a 1000 eV (BTO); - Ejeção de átomos por parte do alvo (transferência de momento linear); - Difusão dos átomos ejectados; - Deposição no substrato (STO) |
|--|

Tabela 6.3 – Descrição das etapas da deposição por *sputtering*.

Os gráficos apresentados na *figura 6.2* correspondem a uma análise por difração de raio X realizada ao alvo e ao filme de BTO/STO.

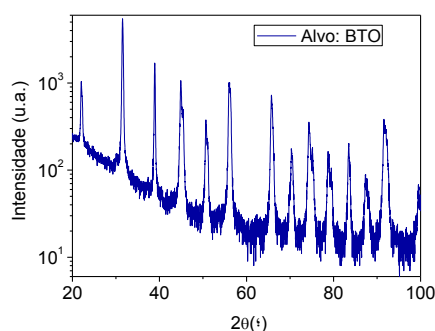


Fig.6.2 a) Difractograma obtido por difração de raio X para o alvo de BTO usado no *sputtering*.

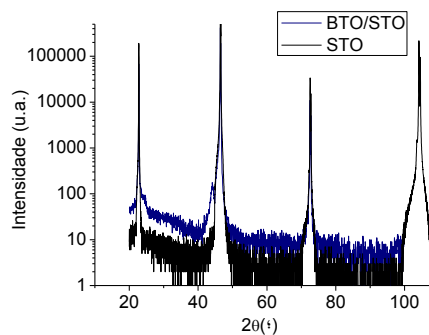


Fig.6.2 b) Difractograma obtido por difração de raio X para o filme BTO/STO crescido por *sputtering* e para o substrato de BTO.

A análise do difractograma permite perceber que ocorreu o crescimento epitaxial do filme sobre o substrato de BTO, evidenciado pela coincidência dos picos principais entre filme (BTO) e substrato (STO).

6.2. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E RESPECTIVA ANÁLISE

As implantações dos iões radioativos de ^{111m}Cd no BTO, em *bulk* e sob a forma de filme, decorreram por períodos não superiores a 30 minutos. A fase de annealing foi realizada em ar, durante 20 minutos, à temperatura de 700°C. Esta escolha de tempo e temperatura resulta de experimentação de diferentes valores em manganites. As medidas de PAC, que permitiram estudar o *bulk* de BTO, à temperatura de 10K, 200K e à temperatura ambiente (RT), foram realizadas na máquina *PERM* e a medida a 400K na máquina *LINE*. O estudo a diferentes temperaturas teve por objectivo estudar as diferentes fases estruturais. No caso dos filmes as medições decorreram na *HMI*, à temperatura ambiente. Todas as máquinas têm 6 detectores. Antes de ser iniciada análise das amostras em estudo será apresentado o espectro obtido para o ^{111m}Cd implantado numa folha de cobalto. Este espectro é relativo à primeira implantação realizada, que teve por objectivo a calibração do sistema experimental. Refira-se que, além dos parâmetros de ajuste adequados para cada caso particular, se introduziu no software a informação relativa ao momento quadrupolar elétrico ($Q(5/2) = 0.83\text{barn}$) e dipolar magnético ($\mu(5/2) = -0.7656\mu_N$) do estado intermédio do ^{111m}Cd . O gráfico da *figura 6.3a*) diz respeito à representação da função experimental $R(t)$ e o gráfico da *figura 6.3b*) corresponde à respectiva transformada de Fourier. Pela análise das figuras referidas é possível constatar o

comportamento periódica da função $R(t)$ que permite facilmente identificar duas frequências efetuando a sua transformada de Fourier.

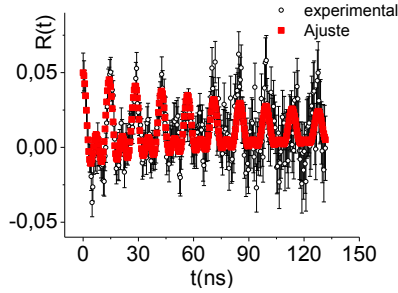


Fig.6.3 a) Função experimental $R(t)$, relativa à implantação do ^{111}mCd numa folha de cobalto, usado como calibração experimental.

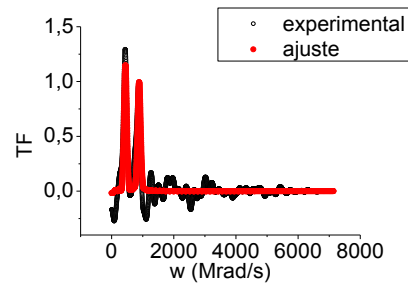


Fig.6.3 b) Transformada de Fourier relativa à implantação do ^{111}mCd numa folha de cobalto.

Os gráficos seguintes representam as funções $R(t)$ obtidas com o software de ajuste para as diferentes amostras de BTO estudadas e as respectivas transformadas de Fourier. Na *tabela 6.4* estão apresentados os valores dos parâmetros hiperfinos determinados após os ajustes realizados às amostras estudadas.

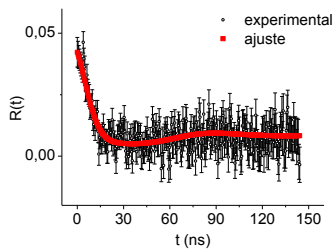


Fig.6.4 - Função experimental $R(t)$ (em cima), e respectiva Transformada de Fourier (em baixo) relativa à implantação do ^{111}mCd no *bulk* BTO, medido $T=10\text{K}$.

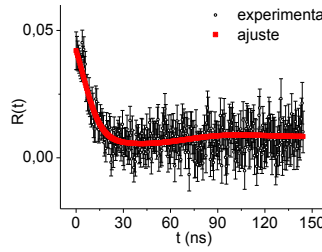


Fig.6.5 - Função experimental $R(t)$ (em cima), e respectiva Transformada de Fourier (em baixo) relativa à implantação do ^{111}mCd no *bulk* BTO, medido $T=200\text{K}$.

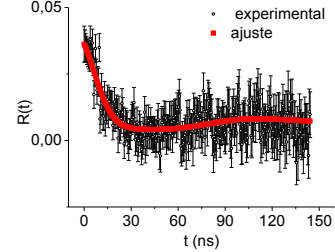
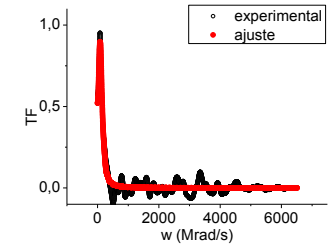
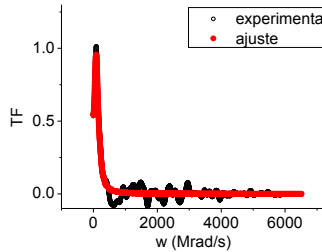
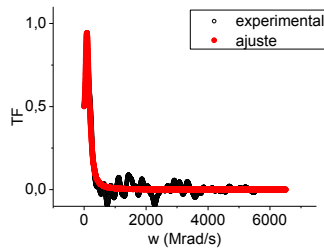


Fig.6.6 - Função experimental $R(t)$ (em cima), e respectiva Transformada de Fourier (em baixo) relativa à implantação do ^{111}mCd no *bulk* BTO, medido RT .



Os resultados experimentais relativos ao V_{zz} , obtido com a técnica PAC, para o BTO em *bulk* a diferentes temperaturas, estão resumidos graficamente na *figura 6.9*. A figura permite constatar que o V_{zz} decresce com o aumento da temperatura, sugerindo as diferentes fases do BTO correspondentes às temperaturas das medidas. Note-se que os valores do V_{zz} encontrados para a fase tetragonal são da mesma ordem de grandeza dos valores medidos em [59], nos sítios do *Ba* e *Ti* para a mesma fase. No entanto, apresentam maior concordância com o valor do EFG no sítio do *Ti*, que segundo M. Dietrich [59] é o sítio preferencial dos isótopos de ^{111}mCd quando implantados no BTO. Contudo, o facto do EFG à temperatura de 400K, correspondente à fase cubica do BTO, ser diferente de zero, ao contrário do espectável, parece indicar que não ocorre uma substituição iónica da sonda no sítio do *Ti* mas antes numa lacuna de oxigénio ou num defeito, em que ambiente não é cúbico. Esta situação, relacionada com a substituição em defeitos, representa uma hipótese possível sobretudo se tivermos em consideração que a temperatura de

recozimento e o respectivo tempo poderão não ser os mais adequados para o material em estudo. Segundo o artigo [59] as amostras de BTO devem ser recozidas durante 5 minutos a temperaturas de 1570K, seguidas de um arrefecimento lento durante 5 minutos, de forma que uma quantidade significativa de sondas permaneça na amostra, garantindo a eficiência da medida PAC. De acordo com a informação já referida, o annealing das amostras aqui analisadas decorreu durante cerca de 20 minutos a uma temperatura de 700°C, valores muito afastados dos sugeridos por M. Dietrich. Por comparação com os resultados teóricos do V_{zz} (calculados a partir dos parâmetros experimentais de [39]), apresentados na *capítulo 4*, é possível constatar que os valores do V_{zz} medidos com a técnica PAC são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo cálculo *ab initio*, na posição do oxigénio ainda que se observe um afastamento entre o valor teórico e experimental na fase romboédrica.

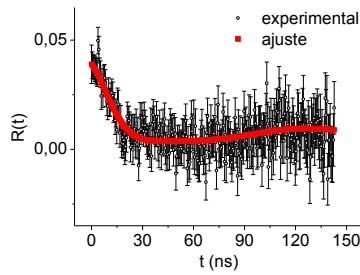


Fig.6.7 - Função experimental $R(t)$ (em cima), e respectiva Transformada de Fourier (em baixo) relativa à implantação do ^{111}mCd no *bulk* BTO, medido $T=400\text{K}$.

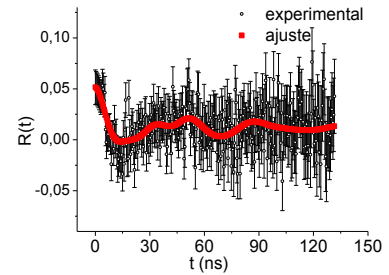


Fig.6.8 Função experimental $R(t)$ (em cima), e respectiva Transformada de Fourier (em baixo) relativa à implantação do ^{111}mCd no filme BTO/STO, medido a RT.

Folha de Co			
T	w_L	HFF	η
RT	442.7 Mrad/s	30.18 T	0
BaTiO_3 (<i>bulk</i>)			
T	w_o (Mrad/s)	V_{zz} ($\times 10^{21}$ V/m^2)	η
10K	65	3.4	0
200K	59	2.9	0
RT	53	2.8	0
400K	47	2.2	0
BTO_STO			
RT	115	6.0	0.43

Tabela6.4 - Resultados experimentais dos parâmetros hiperfinos calculados pelo ajuste aos gráficos.

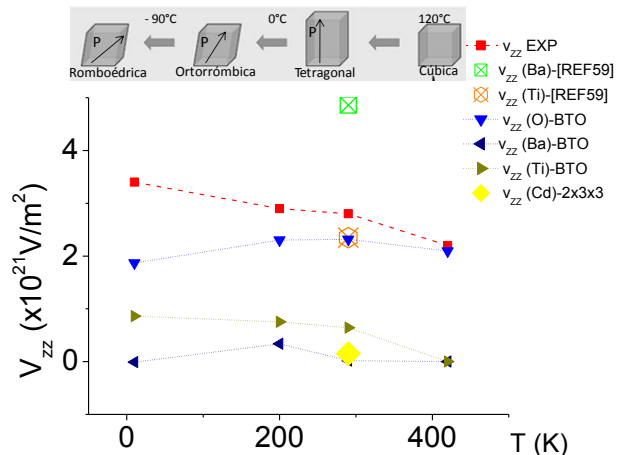


Fig.6.9 - V_{zz} experimental (a vermelho) e V_{zz} calculado no O (azul), Ti (verde escuro) e Ba (roxo) em função da temperatura, para o BTO *bulk*. Os valores de V_{zz} no sítio do Ti (laranja) e Ba (verde claro) foram extraídos [59], obtidos com PAC, na fase tetragonal do BTO. V_{zz} no Cd (amarelo) calculado para cel.2x2x3.

Capítulo 7

Conclusão

A pesquisa e investigação que constitui a presente dissertação de mestrado incidiu sobre o composto ferroelétrico titanato de bário, $BaTiO_3$, um dos materiais mais utilizados na indústria electrónica, associado ao desenvolvimento de múltiplos dispositivos. Além das propriedades de ferroelectricidade e piezoelectricidade que o caracterizam, a hipótese da existência de ordenamento magnético em nanocristais de titanato de bário constitui um assunto de particular interesse na atualidade. Foi realizada uma análise crítica que permitiu constatar que a magnetização evidenciada por nanocristais de BTO não pode estar associada ao revestimento total da superfície dos grãos com os iões de Ti^{3+} e Ti^{2+} , contrariamente ao que os principais artigos analisados afirmam. O revestimento na superfície dos nanocristais de $BaTiO_3$, com iões de Ti^{3+} numa espessura equivalente a uma célula unitária, conduz a valores de magnetização duas ordens de grandeza superiores aos valores medidos.

O trabalho desenvolvido centrou-se essencialmente no estudo teórico de sistemas multiferróicos relacionados com o $BaTiO_3$. Foi possível perceber a complexidade do processo de modelização de sistemas multiferróicos e a importância do estudo *de primeiros princípios* no cálculo das propriedades hiperfinas de um material. A implementação computacional de métodos de cálculo *ab initio* permite obter resultados precisos e de forma eficiente, com base, apenas, na informação relativa aos parâmetros estruturais do material em estudo. Foi realizado o estudo dos parâmetros hiperfinos do titanato de bário nestas quatro fases. Destaca-se a constatação da variação linear do EFG e o comportamento aproximadamente parabólico da energia total do sistema em função da compressão isotrópica da célula unitária. Refira-se que o menor da energia é alcançado para a fase ferroelétrica. O recurso a este software permitiu também a modelização de novos sistemas, baseados na geração de supercélulas construídas a partir de BTO na fase tetragonal, incorporando diferentes átomos na estrutura. O estudo permitiu perceber a posição que um átomo de cádmio quando substituído na estrutura do BTO ocupará a posição preferencialmente a posição do Ba , assim como o átomo de Hg . Por outro lado, as simulações realizadas para a substituição com átomos de ferro indicam que este deverá ocupar o sítio do Ti . O estudo de sistemas estratificados do tipo $(XTiO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$ e $(BaZO_3).(BaTiO_3)_{n-1}$ e o efeito da diluição em volume dos átomos de Cd e Fe permitiu verificar a influência do tamanho das supercélulas na variação do EFG no oxigénio e no elemento incorporado. A modelização destes sistemas pode representar informação útil para comparar com estudos experimentais de propriedades hiperfinas com recurso a sondas locais diluídas em baixa e para a engenharia de materiais na medida em que os sistemas estratificados representam o processo de crescimento epitaxial de filmes finos em camadas.

O estudo experimental, com base na técnica de espectroscopia nuclear PAC, complementou a abordagem teórica realizada, na medida em que permitiu caracterizar o ambiente local ao nível atómico das amostras de titanato de bário, para diferentes temperaturas. Após a análise adequada dos dados PAC foi possível determinar a componente principal do gradiente de campo elétrico nas 4 fases estruturais características deste material. Verifica-se que as condições de recozimento (700°C, 20 minutos) não removeram todos os defeitos de implantação. Os resultados experimentais estão em concordância com as previsões teóricas, em particular o *EFG* obtido experimentalmente para o bulk de $BaTiO_3$ nas diferentes temperaturas é da mesma ordem de grandeza dos valores determinados com o cálculo *ab initio* na posição do oxigénio (na fase cúbica não é zero), mas segue a variação da posição do titânio.

Para trabalho futuro pretende-se determinar e realizar condições optimizadas de recozimento para o $BaTiO_3$. Nos estudos teóricos procuraremos modelizar células de maiores dimensões, investigar outras substituições, fases estruturais e deformações.

Bibliografia

- [1] V.S. Amaral, “Os Materiais Dois Mil -Materiais com Magnetoresistência Colossal”, IST Press, Lisboa, Cap.5.2, 249-257, 2003
- [2] W. Eerenstein, N.D. Mathur and J.F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials”, Nature 442, 759-765, 2006
- [3] J. Kreisel and M. Kenzelmann, “The Challenge of coupling magnetism and ferroelectricity”, Europhys. News, vol 40, 17–20, 2009
- [4] S. Picozzi and C. Ederer, “First principles studies of multiferroic materials” Journal of Physics Condensed Matter 21, 303201 (18pp) 2009
- [5] A.N. Spalding, S-W. Cheong and R. Ramesh, “Multiferroics: past, presente, and future”, Physics Today, vol 63, 38-43, 2010
- [6] S-W. Cheong and M. Mostovoy, “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity”, Nature Materials, vol 6, 13-20, 2007
- [7] K.F. Wang, J.-M. Liu and Z.F. Ren, “Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders”, Advances in Physics, vol. 58, No.4, Taylor & Francis, 321-448, 2009
- [8] R. Ramesh and A. Nicola “Multiferroics: progress and prospects in thin films”, Nature Materials, vol 6, 21-29, 2007
- [9] T. Kimura et al., “Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃”, Physical Review B, 67, 180401, 2003
- [10] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics”, J. Phys. Chem. B, 104, 6694–6709, 2000
- [11] M. Fiebig, “Revival of the magnetoelectric effect”, Journal of Physics D-Applied Physics, 38, R123–R15, 2005
- [12] Nan, C.W et al. “Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective”, status, and future directions”, Journal of Applied Physics, 103, 031101, 2008
- [13] J. Wang et al., “Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures”, Science 299, 1719, 2003
- [14] C. Ying-Hao, L.W. Martin, M. B. Holcomb, and R. Ramesh, “Controlling magnetism with multiferroics”, Materials Today, Vol 10, N 10, 16-23, 2007
- [15] P. Lorrain, D. Corson, F. Lorrain, “Campos e Ondas Electromagnéticas” Edição Fundação Calouste Gulbenkian, 2000
- [16] J. M. D. Coey, “Magnetism and Magnetic Materials”, Cambridge University Press, 2009
- [17] R. A. McCurrie, “Ferromagnetic Materials: Structure and Properties”, Academic Press, 1994
- [18] C. Kittel, “Solid State Physics”, John Wiley & Sons, Inc., New York - USA, 113-133, 2005
- [19] B.D. Cullity e C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wisley, Massachusetts, 1972
- [20] A. Abragam, “The principles of nuclear magnetism”, Oxford, 1978
- [21] W. Heisenberg, Z. Physik 38, 411, 1926
- [22] E. C. Stoner, Philos. Mag. 15, 1080, 1933
- [23] P. Weiss, J. Phys. 6, 661, 1907
- [24] J. Franklin, “Classical Electromagnetism” Pearson- Addison Wesley, 2005
- [25] J. Jackson, “Classical Electrodynamics” John Wiley & Sons, Inc, 1998
- [26] J. Valasek, Phys. Rev. 17, 475, 1921
- [27] K. Rabe, Ch. Ahn, J-M. Triscone, “Physics of Ferroelectrics - A Modern Perspective” Springer, 3540345906, 2007
- [28] A. N. Spalding “Analogies and differences between ferroelectrics and ferromagnets”, Springer-Verlag, vol 105, 175-218, 2007
- [29] R. Blinc “Ferroelectrics 1966-2001: an overview”, Ferroelectrics, London, v. 267, 3-22, 2002
- [30] P. Ghosez. “First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate”, Tese de Doutorado, Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences, 1997
- [31] S. O. Kasap, “Principles of Electrical Engineering Materials Devices”, Irwin, 0-256-16173-9, 704, 1997
- [32] K. C. Kao, “Dielectric Phenomena in Solids”, Elsevier Academic, 213–282, 2004
- [33] F. Figueiras, “Study Of Multiferroic Materials”, PhD thesis, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 2011
- [34] L. E. Cross and R. E. Newnham, “History of Ferroelectrics” The Pennsylvania State University, Materials Research Laboratory, University Park, 1987
- [35] E. Selezneva, “Magnetoelectric Composites Based On Hexagonal Ferrites”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2008
- [36] M.S.Reis Junior “Não-Extensividade Magnética em Manganitas”, Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2003
- [37] E. Dagotto, “Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: The physics of manganites and related compounds”, Springer-Verlag, Heidelberg, 9-70, 2003
- [38] K. Okazaki, “Ceramics Engineering for Dielectrics” Gakken Publishing Co. Ltd, vol4, p37-490, 1992
- [39] G. H. Kwei, A. C. Lawson, and S. J. L. Billinge “Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate”, J. Phys. Chem., vol 97, 2368-2377, 1993
- [40] S. S. Babbkair, et al. “Electrical Properties of Barium Titanate Ceramics”, Department of Physics, Faculty of Science, King Abdulaziz University, 2005
- [41] S. Roberts “Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate” Physical Review, vol 71, N12, 1947
- [42] H.-L. Wang, “Structure and Dielectric Properties of Perovskite - Barium Titanate (BaTiO₃)”, San Jose State University, MatE 115, 2002
- [43] K. Dorr and C. Thiele “Multiferroic bilayers of manganites and titanates” Phys. Stat. Sol. 243, No1, 21–28, 2006
- [44] R.V.K. Mangalam, Nirat Ray, Umesh V. Waghmare, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, “Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO₃”, Solid State Communications 149, 1-5, 2009
- [45] R. Pazik D. Kaczorowski, D. Hreniak, W. Strek, W. Lajkowski, “Synthesis, structure and magnetic properties of BaTiO₃ nanoceramics”, Chemical Physics Letters 452, 144–147, 2008
- [46] S. G. Bahoosh, S. Trimper, J. M. Wesselinowa, “Origin of ferromagnetism in BaTiO₃ nanoparticles” Phys. Status Solidi RRL 5, No. 10– 11, 382– 384, 2011
- [47] Z. Zhang, Jifan HU, Zhijun Xu, Hongwei Qin, Li Sun, Feng Gao, Yongjia Zhang, Minhua Jiang “ Room-temperature ferromagnetism and ferroelectricity in nanocrystalline PbTiO₃” Journal of Alloys and Compounds 502, 176–179, 2010
- [48] L.M. C. Pereira, J. P. Araújo, M. J. Van Bael, K. Temst and A. Vantomme, “Practical limits for detection of ferromagnetism using highly sensitive magnetometry techniques” J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 215001, 10pp, 2011
- [49] S. Cottenier, “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction”, ISBN 90-807215-1-4, 2004
- [50] D.J. Singh “Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method” 2Ed, Springer, 2006
- [51] L.H. Thomas, “The calculation of atomic fields”, Proc. Cambridge Phil. Soc. Vol23, n. 5, p. 542-548, 1927
- [52] E. Fermi. “Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome” Rend. Accad. Naz. Lincei Vol 6, p. 602-607, 1927
- [53] J. N. S. Gonçalves, “Calculations of electronic structure and hyperfine parameters in oxides”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 2007
- [54] P. Blaha, K.Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka, J. Luitz “User’s Guide, WIEN2k 10.1”, Vienna University of Technology Inst. of Physical and Theoretical Chemistry Getreidemarkt, 2010
- [55] M. Ernzerhof, J.P. Perdew and K. Burke, “Density Functionals: Where do they come from, why do they work?”, in Topics in Current Chemistry, Vol180, Springer, 1996
- [56] R. Blinc, V. V. Laguta, B. Zalar, M. Itoh, and H. Krakauer. J. Phys. Condens. Matter 20, 085204, 2008
- [57] Katrin Koch “Crystal structure, electron density and chemical bonding in inorganic compounds studied by the Electric Field Gradient”, Tese de Doutorado, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 2009
- [58] T.J. Bastow, H.J. Whitfield “137Ba and 47,49Ti NMR: electric field gradients in the non-cubic phases of BaTiO₃”, Solid State Communications 117, 483-488, 2001
- [59] M. Dietrich, C. Camard, M. Deicher, F. Richter, V. Samokhvalov, S. Unterricker, “Lattice sites of Cd in ferroelectric BaTiO₃”, CERN-EP-2001-078; Geneva: CERN 2001, 5 p
- [60] G. Schatz and A. Weidinger, “Nuclear Condensed Matter Physics”, John Wiley and Sons, England, 1996
- [61] A.M.L.Lopes, “Local probe studies on lattice distortions and electronic correlations in manganites”, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 2006
- [62] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. LaLoe, “Quantum Mechanics, John Wiley and Sons”, New-York, 1977
- [63] E. L. Brady and M. Deutsch, “Angular Correlation of Successive Gamma-Ray Quanta”, Massachusetts Institute of Technology, 1947
- [64] T. Butz, “Analytic Perturbation function for static interactions in perturbed angular correlations of γ rays”, Physik-Department, Technische Universität München, D-8046 Garching, FR G, 1989
- [65] C. Scherer “Gama-gama angular correlations: A model for statistical perturbation with any correlation time” Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1970
- [66] A. Abragam and R. V. Pound, “Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations” Lyman laboratory of Physics, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1953
- [67] M. Morita, R. Morita “Beta-Gamma Angular Correlations and Beta ray angular distributions”, Department of Physics, Osaka University, 1966
- [68] E. Kugler, et al., “The new CERN-ISOLDE on-line mass-separator facility at the PSBooster”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 70, 41–49, 1992
- [69] Web site of ISOLDE: <http://isolde.web.cern.ch/isolde/> (consultado em 12-12-2011)